COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX-CENT-TRENTE-HUITIÈME.

JANVIER – JUIN 1954.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1954

ÉTAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

AU 1er JANVIER 1954.

SCIENCES MATHÉMATIQUES.

Section Ire. — *Géométrie.*

MM.

HADAMARD (*Jacques*-Salomon), G. O. ✻.
BOREL (Félix-Édouard-Justin-*Émile*), G. C. ✻, ✠, ✠.
JULIA (*Gaston*-Maurice), G. O. ✻, ✠.
MONTEL (*Paul*-Antoine), C. ✻.
DENJOY (*Arnaud*), O. ✻.
GARNIER (Édouard-Louis-Marie-*René*), O. ✻.

Section II. — *Mécanique.*

VILLAT (*Henri*-René-Pierre), C. ✻.
CAQUOT (*Albert*-Irénée), G. C. ✻, ✠.
PÉRÈS (*Joseph*-Jean-Camille), O. ✻.
BEGHIN (*Henri*), C. ✻.
ROY (Paul-Mary-Ferdinand-*Maurice*), O. ✻.
LERAY (*Jean*), ✻.

Section III. — *Astronomie.*

ESCLANGON (*Ernest*-Benjamin), C. ✻.
MAURAIN (*Charles*), G. O. ✻.
FAYET (*Gaston*-Jules), O. ✻.
CHAZY (*Jean*-François), O. ✻, ✠.
DANJON (*André*-Louis), O. ✻, ✠.
BAILLAUD (*Jules*), O. ✻, ✠.

Section IV. — *Géographie et Navigation.*

TILHO (*Jean*-Auguste-Marie), G. O. ✻, ✠.
DURAND-VIEL (*Georges*-Edmond-Just), G. C. ✻, ✠, ✠.
BARRILLON (*Émile-Georges*), C. ✻.
MARTONNE (*Emmanuel*-Louis-Eugène DE), O. ✻.
COT (*Donatien*), G. O. ✻.
POIVILLIERS (*Georges*-Jean), O. ✻, ✠.

Section V. — *Physique générale.*

MM.

Joliot (*Frédéric*), C. ✻, ✠.
Cabannes (*Jean*), C. ✻, ✠.
Ribaud (*Gustave*-Marcel), O. ✻, ✠.
Leprince-Ringuet (*Louis*-Marie-Edmond), ✻.
Darmois (Émile-*Eugène*), O. ✻, ✠.
Perrin (*Francis*-Henri-Jean-Siegfried), O. ✻.

SCIENCES PHYSIQUES

Section VI. — *Chimie.*

Bertrand (*Gabriel*-Émile), G. O. ✻.
Delépine (Stéphane-*Marcel*), C. ✻.
Lebeau (*Paul*-Marie-Alfred), C. ✻.
Jolibois (Médard-*Pierre*), C. ✻, ✠.
Pascal (*Paul*-Victor-Henri), C. ✻.
Dufraisse (*Charles*-Robert), O. ✻.

Section VII. — *Minéralogie.*

Jacob (*Charles*-François-Étienne), C. ✻, ✠.
Mauguin (*Charles*-Victor), O. ✻.
Grandjean (*François*-Alfred), O. ✻.
Michel-Lévy (*Albert*-Victor), C. ✻, ✠.
Fallot (*Paul*), ✻.
....

Section VIII. — *Botanique.*

Blaringhem (*Louis*-Florimond), C. ✻.
Chevalier (*Auguste*-Jean-Baptiste), C. ✻.
Souèges (Étienne-Charles-*René*), ✻.
Heim (*Roger*-Jean), O. ✻, ✠.
Combes (*Raoul*-Pierre-Émile), O. ✻.
Humbert (Jean-*Henri*), O. ✻, ✠.

Section IX. — *Économie rurale.*

Javillier (Jean-*Maurice*), C. ✻, ✠.
Demolon (*Albert*-Omer), C. ✻.

MM.

MAYER (*André*), C. ✻.
LEMOIGNE (*Maurice*-Auguste), O. ✻.
GUINIER (Marie-Joseph-Jean-Baptiste-*Philibert*), C. ✻.
....

SECTION X. — *Anatomie et Zoologie.*

CAULLERY (*Maurice*-Jules-Gaston-Corneille), C. ✻.
ROUBAUD (*Émile*-Charles-Camille), C. ✻.
WINTREBERT (*Paul*-Marie-Joseph), ✻.
FAGE (Baptiste-*Louis*), O. ✻.
GRASSÉ (*Pierre*-Paul), ✻.
CHAMPY (Paul-Émile-*Christian*), O. ✻, ✠.

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie.*

PORTIER (*Paul*), C. ✻.
BINET (*Léon*-René), G. O. ✻, ✠.
LAUBRY (*Charles*), G. O. ✻.
LERICHE (*René*), C. ✻, ✠.
GUILLAIN (*Georges*-Charles), C. ✻.
BAZY (Pierre-Jean-*Louis*), C. ✻, ✠.

SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

BROGLIE (*Louis*-Victor-Pierre-Raymond, prince DE), C. ✻, pour les Sciences mathématiques.
COURRIER (Marie-Jules-Constant-*Robert*), O. ✻, ✠, pour les Sciences physiques.

ACADÉMICIENS LIBRES.

BROGLIE (Louis-César-Victor-*Maurice*, duc DE), C. ✻.
GRAMONT (*Armand*-Antoine-Auguste-Agénor, duc DE), C. ✻.
GUTTON (Antoine-Marie-*Camille*), C. ✻.
DUCLAUX (*Jacques*-Eugène), O. ✻, ✠.
PÉRARD (*Albert*-Gustave-Léon), C. ✻, ✠.
RAMON (*Gaston*-Léon), G. O. ✻.
HACKSPILL (*Louis*-Jean-Henri), O. ✻, ✠.
TRÉFOUËL (*Jacques*-Gustave-Marie), C. ✻.
LACASSAGNE (*Antoine*-Marcellin-Bernard), O. ✻.
DASSAULT (Darius-*Paul* BLOCH-), G. C. ✻, ✠, ✠.

MEMBRES NON RÉSIDANTS.

MM.

CAMICHEL (*Charles*-Moïse), C. ✻, au Cap Dorat, par Lavaur (Tarn).
PICART (Théophile-*Luc*), C. ✻, à Floirac (Gironde).
SERGENT (Étienne-Louis-Marie-*Edmond*), C. ✻, ✠, à Alger.
BOUIN (André-*Pol*), O. ✻, à Vendresse (Ardennes).
GIGNOUX (*Maurice*-Irénée-Marie), O. ✻, à Grenoble.
LEJAY (*Pierre*), ✻, ✠, à Paris.
DEVAUX (*Henri*-Edgard), O. ✻, à Bordeaux.
TEILHARD DE CHARDIN (*Pierre*-Marie-Joseph), O. ✻, ✠, ✠, à New York.
DUPOUY (*Gaston*-Léopold), O. ✻, à Toulouse.
GUYÉNOT (*Émile*-Louis-Charles), ✻, à Genève (Suisse).
NÉEL (*Louis*-Eugène-Félix), O. ✻, ✠, à Grenoble.
....

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

ESNAULT-PELTERIE (*Robert*-Albert-Charles), O. ✻, à Genève (Suisse).
PORTEVIN (*Albert*-Marcel-Germain-René), C. ✻, à Paris.
CHEVENARD (*Pierre*-Antoine-Jean-Sylvestre), O. ✻, à Paris.
BARTHÉLEMY (*René*), O. ✻, à Fontenay-aux-Roses (Seine).
DARRIEUS (*Georges*-Jean-Marie-Eugène), O. ✻, ✠, à Houilles (Seine-et-Oise).
PARODI (*Hippolyte*), O. ✻, ✠, à Paris.

ASSOCIÉS ÉTRANGERS.

BORDET (*Jules*-Jean-Baptiste-Vincent), G. C. ✻, à Bruxelles.
EINSTEIN (*Albert*), à Princeton (New-Jersey).
LA VALLÉE POUSSIN (*Charles*-Jean-Gustave-Nicolas DE), C. ✻, à Uccle-Bruxelles.
BOHR (*Niels* Henrik David), O. ✻, à Copenhague.
ADAMS (*Walter Sydney*), à Pasadena (Californie).
HAAS (*Wander Johannes* DE), O. ✻, à Leyde (Pays-Bas).
RUSSELL (Sir Edward *John*), à Woodstock, Oxon (Angleterre).
BLAKESLEE (*Albert Francis*), à Northampton (Massachusetts).
RAMAN (Sir *Chandrasekhara Venkata*), à Bangalore (Indes).
KARRER (*Paul*), à Zurich (Suisse).
SIEGBAHN (Karl *Manne* Georg), C. ✻, à Stockholm.
....

CORRESPONDANTS.

SCIENCES MATHÉMATIQUES.

SECTION Ire. — *Géométrie* (10).

DICKSON (*Leonard Eugene*), à Joliet (Illinois).
NÖRLUND (*Niels Erik*), C. ✳, à Copenhague.
BERNSTEIN (*Serge*), à Moscou.
DULAC (*Henri*-Claudius-Rosario), ✳, à Fayence (Var).
VINOGRADOV (*Ivan* Matveevich), à Moscou.
WEYL (*Hermann*), à Zurich.
POLYA (*George*), à Palo Alto (Californie).
SIERPINSKI (*Waclaw*), O. ✳, à Varsovie.
RIESZ (*Frederic*), à Budapest.
FRÉCHET (René-*Maurice*), O. ✳, à Charmes-sur-Rhône (Ardèche).

SECTION II. — *Mécanique* (10).

ROY (*Louis*-Maurice), ✳, à Toulouse.
THIRY (*René*-Paul-Eugène), O. ✳, à Malakoff (Seine).
RIABOUCHINSKY (*Dimitri* Pavlovitch), à Paris.
THULOUP (Émile-Adrien-*Albert*), C. ✳, à Grasse (Alpes-Maritimes).
BOULIGAND (*Georges*-Louis), ✳, à Paris.
TIMOSHENKO (*Stephen*), à Palo Alto (Californie).
KÁRMÁN (*Théodore* DE), O. ✳, à Pasadena (Californie).
TAYLOR (Sir *Geoffrey Ingram*), à Cambridge (Angleterre).
COLONNETTI (*Gustavo*), O. ✳, à Rome.
ESCANDE (*Léopold*-Charles-Marie-Jean-Baptiste), ✳, à Toulouse.

SECTION III. — *Astronomie* (10).

BOSLER (*Jean*), O. ✳, à Marseille.
HERTZSPRUNG (*Ejnar*), à Leyde (Pays-Bas).
RUSSELL (*Henry Norris*), à Princeton (New Jersey).
SPENCER JONES (Sir *Harold*), à Herstmonceux Castle (Angleterre).
SHAPLEY (*Harlow*), à Cambridge (Massachusetts).
DELPORTE (*Eugène*-Joseph), à Uccle-Bruxelles.
STØRMER (Fredrik *Carl* Mülertz), à Vestre Aker (Norvège).

MM.
STRATTON (*Frederick* John Marrian), ❋, à Cambridge (Angleterre).
DAUVILLIER (*Alexandre*-Henri-Georges), à Bagnères (Hautes-Pyrénées).
LINDBLAD (*Bertil*), à Stockholm.

SECTION IV. — *Géographie et Navigation* (10).

VENING MEINESZ (*Felix Andries*), à Amersfoort (Pays-Bas).
POISSON (Victor-Marie-Augustin-*Charles*), ❋, ♅, à Tananarive.
KOCH (*Lauge*), O. ❋, à Copenhague.
ROUCH (*Jules*-Alfred-Pierre), O. ❋, ♅, à Monaco.
MONOD (*André*-Théodore), ❋, à Dakar.
HAVELOCK (*Thomas Henry*), à Newcastle on Tyne (Angleterre).
LAMBERT (*Walter Davis*), à Canaan (Connecticut).
PÉLISSIER (*Léon*-Alexandre-Melchior), O. ❋, à Sanary-sur-Mer (Var).
BAULIG (*Henri*), ❋, à Strasbourg.
COUTAGNE (*Aimé*), ❋, à Saint-Genis-Laval (Rhône).

SECTION V. — *Physique générale* (10).

TOWNSEND (*John* Sealy), ❋, à Oxford (Angleterre).
HULUBEI (*Horia*), O. ❋, à Bucarest.
REBOUL (*Georges*-Scipion-Antoine), O. ❋, ♅, à Montpellier.
FORTRAT (*René*-Lucien), ❋, à Grenoble.
HENRIOT (*Émile*-Jean-Charles), ❋, ♅, à Boitsfort (Belgique).
BLACKETT (*Patrick* Maynard Stuart), à Manchester (Angleterre).
MALLEMANN (*René*-Jean-Gérard-Henri DE), ❋, à Nancy.
ANDRADE (Edward Neville *da Costa*), ❋, à Londres.
....
....

SCIENCES PHYSIQUES.

SECTION VI. — *Chimie* (10).

WALDEN (*Paul*), à Gammertingen (Allemagne).
LOCQUIN (Émile-*René*), ❋, à Lyon.
COURTOT (*Charles*-Hippolyte), ❋, à Nancy.
ROBINSON (Sir *Robert*), à Oxford (Angleterre).
BRINER (*Émile*), ❋, à Genève.

MM.
EULER-CHELPIN (*Hans* Karl August Simon VON), à Stockholm.
DESCH (*Cecil Henry*), à Londres.
CORNUBERT (*Raymond*-Alexandre-Louis), O. ✻, à Nancy.
BACKER (*Hilmar Johannes*), à Groningue (Pays-Bas).
ANDRIEUX (*Jean*-Lucien), ✻, à Grenoble.

SECTION VII. — *Minéralogie* (10).

FOURMARIER (*Paul* Frédéric Joseph), ✻, à Liége (Belgique).
BRAGG (Sir *William Lawrence*), à Cambridge (Angleterre).
DALY (*Reginald Aldworth*), à Cambridge (Massachusetts).
DELÉPINE (*Gaston*-Georges), ✻, à Lille.
PRUVOST (*Pierre*-Eugène-Marie-Joseph), O. ✻, à Paris.
PAULING (*Linus* Carl), à Pasadena (Californie).
BESAIRIE (*Henri*-Michel-Édouard), ✻, à Tananarive (Madagascar).
MORET (*Léon*-Marie-Louis), ✻, ♕, à Grenoble.
. . . .
. . . .

SECTION VIII. — *Botanique* (10).

PERRIER DE LA BÂTHIE (Marie-Joseph-*Henri*-Alfred), ✻, à Saint-Pierre-d'Albigny (Savoie).
NICOLAS (Léon-Marie-Joseph-*Gustave*), ✻, à Toulouse.
MERRILL (*Elmer Drew*), à Jamaica Plain (Massachusetts).
BOULY DE LESDAIN (*Maurice*-Léopold-Joseph), à Lille.
BECQUEREL (*Paul*), ✻, à Neuilly (Seine).
LITARDIÈRE (*René*-Jean-Alexandre VERRIET DE), ✻, à Grenoble.
GÄUMANN (*Ernst*), à Zurich.
DANGEARD (*Pierre*-Jean-Louis), ✻, ♕, à Bordeaux.
EMBERGER (*Louis*-Marie), ✻, à Montpellier.
MELIN (Johannes Botvid *Elias*), à Upsal (Suède).

SECTION IX. — *Économie rurale* (10).

MARCHAL (*Émile* Jules Joseph), à Bruxelles.
TSCHERMAK VON SEYSENEGG (*Erich*), à Vienne (Autriche).
WAKSMAN (*Selman* Abraham), à New Brunswick (New-Jersey).
HITIER (*Henri*-Joseph-Robert), G. O. ✻, à Revelles (Somme).
WALLACE (*Thomas*), à Bristol (Angleterre).
DONATIEN (*André*-Louis), ✻, ♕, à Alger.

MM.
PALLMANN (*Hans* Adolf), à Zollikon (Suisse).
FLÜCKIGER (*Gottlieb*), à Berne (Suisse).
JORET (François-Louis-*Georges*-Jules), O. ❋, à Amiens.
....

SECTION X. — *Anatomie et Zoologie* (10).

PEYERIMHOFF DE FONTENELLE (Marie-*Paul* DE), O. ❋, à Paris.
ANCEL (*Paul*-Albert), ❋, à Paris.
BEAUCHAMP (Charles-Alfred-*Paul* MARAIS DE), ✠, à Paris.
POLICARD (*Albert*), O. ❋, ✠, à Paris.
HARRISON (*Ross Granville*), à New Haven (Connecticut).
KEILIN (*David*), à Cambridge (Angleterre).
HUXLEY (*Julian* Sorell), à Londres.
DAWIDOFF (*Constantin*), à Sceaux (Seine).
VANDEL (*Albert*-Pôl-Marie), ❋, à Toulouse.
BEER (*Gavin Rylands de*), à Londres.

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie* (10).

LUMIÈRE (*Auguste*-Marie-Louis-Nicolas), G. O. ❋, à Lyon.
HOLMGREN (*Israël*), C. ❋, à Stockholm.
REMLINGER (*Paul*-Ambroise), C. ❋, à Tanger (Maroc).
FLEMING (Sir *Alexander*), C. ❋, à Londres.
BÉRARD (*Léon*-Eugène), C. ❋, à Lyon.
GALLAVARDIN (*Louis*-Bénédict), ❋, à Lyon.
ADRIAN (*Edgar Douglas*), ❋, à Cambridge (Angleterre).
HOUSSAY (*Bernard* Albert), O. ❋, à Buenos-Aires.
HEYMANS (*Corneille* Jean François), à Gand (Belgique).
MOURIQUAND (*Georges*-Émile-Jean-Achille-Paul), O. ❋, à Lyon.

SECTION XII. — *Divisions des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie* (6).

WESTGREN (*Arne* Fredrik), à Stockholm.
DEHALU (*Marcel* Jacques Joseph), C. ❋, à Visé (Belgique).
LANGMUIR (*Irving*), à Schenectady (New York).
BRONK (*Detlev* Wulf), à New York.
....
....

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 JANVIER 1954.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER, PUIS DE M. MAURICE DE BROGLIE.

M. **Auguste Chevalier**, Président, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres, les Associés étrangers et les Correspondants pendant le cours de l'année 1953.

État de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er janvier 1954.

Comptes rendus des séances de l'Académie. — Les fascicules de l'année 1953 ont paru chaque semaine régulièrement.

Les Tables des tomes 232 et 233 (1er et 2e semestres de l'année 1951) sont parues et ces volumes ont été mis en distribution. Les Tables des tomes 234 à 237 sont en préparation.

Le volume des Tables générales pour la période 1895-1910, *Matières*, est en préparation.

Notices et discours. — Le tome 3 est en préparation.

Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835.

Un volume de Tables générales est à l'impression.

Annuaire de l'Académie. — L'Annuaire pour 1954 a paru; il est mis en distribution au cours de la présente séance.

Index biographique des Membres et Correspondants de l'Académie des Sciences. — Une nouvelle édition est à l'impression.

Membres décédés depuis le 1er janvier 1953.

Section de Physique générale. — M. **Jean Becquerel**, le 4 juillet, à Sainte-Marguerite, près de Pornichet, Loire-Inférieure.

Section de Minéralogie. — M. **Emmanuel de Margerie**, le 21 décembre, à Paris.

Section d'Économie rurale. — M. **Emmanuel Leclainche**, le 26 novembre, à Paris.

Académiciens libres. — M. **Justin Jolly**, le 1er février, à Paris.

Membres non résidants. — M. **Jules Haag**, le 16 février, à Besançon;
M. **Eugène Bataillon**, 1er novembre, à Montpellier.

Associés étrangers. — M. **Serge Winogradsky**, le 24 février, à Brie-Comte-Robert, Seine-et-Marne;
M. **Maurice Lugeon**, le 24 octobre, à Lausanne (Suisse).

Membres élus depuis le 1er janvier 1953.

Section de Mécanique. — M. **Jean Leray**, le 9 mars, en remplacement de M. **Ernest Vessiot**, décédé.

Section de Physique générale. — M. **Francis Perrin**, le 30 novembre, en remplacement de M. **Jean Becquerel**, décédé.

Section d'Économie rurale. — M. **Philibert Guinier**, le 18 mai, en remplacement de M. **Louis Lapicque**, décédé.

Section d'Anatomie et Zoologie. — M. **Christian Champy**, le 16 mars, en remplacement de M. **Charles Pérez**, décédé.

Académiciens libres. — M. **Paul Bloch-Dassault**, le 15 juin, en remplacement de M. **Justin Jolly**, décédé.

Membres non résidants. — M. **Louis Néel**, à Grenoble, le 29 juin, en remplacement de M. **Jules Haag**, décédé.

Associés étrangers. — M. **Manne Siegbahn**, à Stockholm, le 30 novembre, en remplacement de M. **Serge Winogradsky**, décédé.

Membres à remplacer.

Section de Minéralogie. — M. **Emmanuel de Margerie**, mort à Paris, le 21 décembre 1953.

Section d'Économie rurale. — M. **Emmanuel Leclainche**, mort à Paris, le 26 novembre 1953.

Membres non résidants. — M. **Eugène Bataillon**, mort à Montpellier, le 1er novembre 1953.

Associés étrangers. — M. **Maurice Lugeon**, mort à Lausanne (Suisse), le 23 octobre 1953.

Correspondants décédés depuis le 1er janvier 1953.

Pour la Section d'Astronomie. — M. **Edwin Hubble**, le 28 septembre, à San Marino (Californie).

Pour la Section de Physique générale. — M. **Robert Andrews Millikan**, le 20 décembre, à San Marino (Californie).

Pour la Section de Chimie. — M. **Arnold Frederick Holleman**, le 11 août, à Bloemendaal (Pays-Bas).

Pour la Section de Minéralogie. — M. **Paul Niggli**, le 13 janvier, à Zurich; M. **Alexandre Bigot**, le 20 avril, à Mathieu (Calvados).

Correspondants élus depuis le 1er janvier 1953.

Pour la Section de Mécanique. — M. **Léopold Escande**, le 22 juin, à Toulouse, en remplacement de M. **Jean Leray**, élu Membre de la Section.

Pour la Section de Géographie et Navigation. — M. **Aimé Coutagne**, le 22 juin, à Saint-Genis-Laval (Rhône), en remplacement de M. **Sven Hédin**, décédé.

Pour la Section de Physique générale. — M. **Louis Néel**, le 23 février, à Grenoble, en remplacement de M. **Hendrik Anthony Kramers**, décédé.

Pour la Section de Chimie. — M. **Hilmar Johannes Backer**, le 23 novembre, à Groningue (Pays-Bas), en remplacement de M. **Paul Karrer**, élu Associé étranger;

M. **Jean Andrieux**, le 23 novembre, à Grenoble, en remplacement de M. **Arnold Frederik Holleman**, décédé.

Pour les Divisions des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie (¹). — M. **Detlev Wulf Bronk**, le 23 mars, à New York, en remplacement de M. **Frédéric Marguet**, décédé.

Correspondants à remplacer.

Pour la Section de Physique générale. — M. **Louis Néel**, élu Membre de la Section, le 29 juin 1953;

M. **Robert Andrews Millikan**, mort à San Marino (Californie), le 20 décembre 1953.

Pour la Section de Minéralogie. — M. **Paul Niggli**, mort à Zurich, le 13 janvier 1953.

M. **Alexandre Bigot**, mort à Mathieu (Calvados), le 20 avril 1953.

Pour la Section d'Économie rurale. — M. **Philibert Guinier**, élu Membre de la Section le 18 mai 1953.

Pour les Divisions des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie (¹). — M. **Edwin Hubble**, Correspondant pour la Section d'Astronomie, mort à San Marino (États-Unis), le 28 septembre 1953;

M. **Manne Siegbahn**, élu Associé étranger, le 30 novembre 1953.

M. **Auguste Chevalier**, Président sortant, s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Avant de transmettre à mon éminent successeur, M. Maurice de Broglie, la fonction de Président que vous avez bien voulu me confier l'an dernier, laissez-moi vous remercier pour les vives satisfactions que vous m'avez procurées dans l'exercice de cette charge honorable.

Elle est agréable à remplir quand on est aidé comme je l'ai été constamment par nos dévoués Secrétaires perpétuels et par un Vice-Président très actif et obligeant qui eut la bienveillance de me remplacer quand mon état de santé ne me permettait pas d'assister régulièrement à nos séances.

Permettez-moi tout d'abord de vous adresser mes meilleurs vœux de nouvelle année, pour vos familles, pour vos collaborateurs. Nous souhaitons tous que les travaux de l'Académie, à laquelle nous nous dévouons de

(¹) Décision du 20 février 1950.

notre mieux, continuent à se développer pour le progrès de toutes les sciences et pour la grandeur de notre patrie.

En votre nom et au mien, je remercie spécialement nos Secrétaires perpétuels, MM. Louis de Broglie et Robert Courrier, pour l'accomplissement de la tâche écrasante et dévouée qu'ils ont à remplir en dirigeant notamment toutes les publications de l'Académie et principalement les Comptes rendus des travaux présentés à nos séances hebdomadaires, travaux qui sont ensuite distribués et échangés très rapidement dans le monde entier et qui font connaître dans tous les pays l'œuvre scientifique accomplie par la France dans la période difficile que nous traversons en ce moment.

A ces travaux publiés ne se limitent pas les tâches qui incombent à l'Académie des Sciences. Il faut aussi que nous suivions les progrès accomplis dans notre pays par la recherche scientifique et nous devons répartir nos prix, hélas ! fort diminués, aux travailleurs les plus méritants; malgré la modestie de ces prix au point de vue financier, ils sont toujours très appréciés. Enfin quelques-uns d'entre nous doivent désormais se rendre chaque année à des Congrès scientifiques internationaux, à des Conférences ou à des enquêtes qui se tiennent non seulement en Europe ou aux États-Unis mais aussi parfois dans des pays extrêmement éloignés. C'est le devoir de la France et de notre Compagnie d'envoyer des représentants et des chercheurs dans toutes ces réunions qui ont lieu de nos jours sur tous les points du globe et parfois même jusqu'aux Antipodes. C'est au cours d'un tel voyage scientifique que succomba, il y a deux ans, notre illustre Confrère, M. Lyot. Tout à l'heure vous entendrez notre confrère M. Roger Heim qui revient du Pacifique.

Qu'il me soit permis de remercier aussi nos dévoués secrétaires, M. et Mme Pierre Gauja et leurs collaboratrices et collaborateurs, ainsi que tous leurs aides, pour les services qu'ils nous rendent constamment.

Je prie M. Maurice de Broglie de vouloir bien occuper le fauteuil du Président et je félicite mon excellent ami du Muséum, M. Louis Fage, de sa nomination de Vice-Président. A tous les deux vont nos bons souhaits, notre confiance et notre amitié.

En prenant la Présidence, M. **Maurice de Broglie**, s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Je suis certain d'être l'interprète des trois divisions de l'Académie que vous avez appelées il y a quatre ans, à participer à tous les scrutins, en vous remerciant de cet acte de bienveillance équité. C'est aussi, pour la première

fois aujourd'hui, qu'un représentant de la division des membres libres peut accéder à l'honneur de prendre la présidence. Je voudrais joindre à notre reconnaissance l'expression de mes remerciements personnels pour la sympathie que vous m'avez témoignée en me choisissant pour exercer cette haute fonction, à laquelle la liste de mes prédécesseurs assure un indiscutable éclat.

Depuis un an, en suivant de plus près vos débats, j'ai pu reconnaître l'autorité de l'éminent botaniste auquel je succède et apprécier le dévouement de M. Auguste Chevalier qui, après une longue carrière consacrée à l'étude et au développement de nos territoires d'outre-mer dont il connaît si bien les habitants et les ressources, a tenu à les parcourir jusqu'à un âge où d'autres se seraient contentés de les regarder de loin. Cette même énergie, il l'a mise au service du bureau de notre Académie, sans prendre le repos auquel ses longs et brillants services lui donnaient bien droit ; permettez-moi de lui présenter, de votre part, nos affectueux remerciements.

Comme M. Chevalier, le nouveau vice-président qui prend place au bureau est un explorateur des grands espaces de la Terre ; mais ce ne sont pas les végétaux, ce sont les êtres vivants de la mer qui l'ont attiré. Zoologiste et biologiste éminent, M. Louis Fage, comme professeur au Muséum et à l'Institut océanographique s'est illustré par des travaux de premier ordre Tout dernièrement, M. Courrier le félicitait du dévouement qu'il ne cessait de montrer pour tout ce qui concerne l'Académie des Sciences ; il nous en donne aujourd'hui une nouvelle preuve, je l'en remercie en votre nom.

Une chose m'a frappé dans la physionomie actuelle de nos séances, je ne parle pas du peu de silence avec lequel nous écoutons souvent les communications qui nous sont faites ; nous y sommes habitués, et nous savons qu'à côté de ses inconvénients, ce désordre apparent a aussi l'avantage de refléter le plaisir que nous avons à causer ensemble, souvent pour le plus grand profit de l'avenir de notre Compagnie. Peut-être faudrait-il seulement donner un peu plus de solennité à l'accueil que nous faisons aux illustres savants étrangers, dont nous avons l'honneur de recevoir la visite. Une remarque analogue pourrait s'appliquer au cas ou un nouvel élu prend séance.

Ce que j'ai cru également constater, c'est que la présentation au tableau de celles des Notes des *Comptes Rendus* qui sont exposées au cours des séances, se faisait plus rare qu'autrefois. Si l'on retirait les présentations d'Ouvrages, certaines de nos séances seraient assez vides. Cela tient, je crois, à la spécialisation de plus en plus grande des sujets traités — je vous demanderai la permission de revenir tout à l'heure sur ce fait qui est attesté par les très nombreuses rubriques, il y en a aujourd'hui

plus de 250 qui servent au classement des Notes, dans la table de chaque numéro des *Comptes Rendus*.

Chaque discipline a ses méthodes et son langage qui rendent peu intelligibles à ceux qui les écoutent des exposés forcément très brefs des travaux importants que l'Académie reçoit chaque semaine dans ses multiples branches. Il n'y a pas beaucoup de remèdes à cela : c'est un des aspects de la science et de la recherche moderne.

Les *Comptes Rendus* sont parfois l'objet de quelques critiques; on leur reproche de ne comporter que très exceptionnellement des planches, et de n'être pas assez lus parce qu'ils contiennent trop de matières différentes. Les secrétaires perpétuels n'ignorent pas ces imperfections. On pourrait peut-être séparer le recueil en deux parties, mais comment pousser cette division plus loin, au moment où l'interdépendance des diverses disciplines scientifiques se fait plus grande chaque jour.

Les Notes des *Comptes Rendus* figurent dans les publications du type des " science abstracts " qui se publient un peu partout; les auteurs de ces Notes peuvent aussi en envoyer des reproductions aux centres de recherche spécialisés qu'elles intéressent particulièrement et les publications officielles étrangères ne sont pas, non plus, sans défauts.

Néanmoins je suis sûr que nos secrétaires perpétuels accueilleront avec attention les suggestions qui leur seraient adressées pour le perfectionnement des *Comptes Rendus*.

Une commission dont les travaux ne sont pas encore terminés s'est déjà réunie pour examiner comment l'on pourrait moderniser un peu la structure de notre Compagnie. On peut, certes, changer certaines dénominations, partager l'Académie en division des sciences mathématiques et division des sciences naturelles, puisque la division des sciences physiques ne comprend précisément pas la physique, on peut modifier un peu le nom de certaines sections, mais il paraît difficile d'aller beaucoup plus loin.

Il est certain que le nombre des personnes qui s'adonnent avec succès aux diverses sciences, tend beaucoup à augmenter; il n'est pas douteux que de nouvelles disciplines se sont créées. Pour n'en évoquer que quelques-unes, on pourrait citer la microbiologie, la génétique, la radioactivité, la chimie théorique, la chimie physique, l'astronomie cosmique et bien d'autres..., mais comment augmenter le nombre des sections ou celui de leurs membres sans risquer une inflation qui entraîne toujours une dévaluation ? On peut aussi déplorer de voir des savants éminents laissés en dehors parce qu'on ne sait où les placer et l'accroissement de la longévité vient encore compliquer tout cela. Bien que la solution de ces difficultés ne soit pas encore en vue, ce sont des choses auxquelles il faut penser parce qu'un jour, un certain remaniement s'imposera; on oublie

souvent combien est artificiel le morcellement que nos classifications étroites imposent à notre connaissance de la nature.

Il faut aussi noter que le nombre des associés étrangers paraît trop faible par rapport à la contribution grandissante des savants du monde entier.

Enfin je voudrais, pour terminer, faire une remarque qui vise particulièrement les récents développements de la Physique; mais qui, sans doute, se reflète dans d'autres domaines.

Les progrès de la science ont été très grands et très rapides depuis une quarantaine d'années. Comme cela est naturel, il s'en est suivi une certaine confusion, les recherches se sont exercées souvent plutôt en superficie qu'en profondeur, le tassement désirable n'a pas eu le temps de se produire et il faudra, sans doute, attendre encore pour y voir clair. On retrouve là un aspect général des temps actuels où les hommes paraissent déconcertés par tant de bouleversements dont les conséquences sont encore imprévisibles.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès, survenu à San Marino (Californie), le 20 décembre 1953, de M. **Robert Andrews Millikan**, Correspondant pour la Section de physique générale.

Notice nécrologique sur Emmanuel, Marie, Pierre, Martin, Jacquin de Margerie, *Membre de la Section de Minéralogie*, par M. **Charles Jacob.**

Emmanuel, Marie, Pierre, Martin, **Jacquin de Margerie** était né à Paris le 11 novembre 1862. Comme on vous l'a annoncé à la séance du 21 décembre dernier, il s'est éteint au matin du même jour en son domicile, 110, rue du Bac. Le jeudi 24 décembre, vous assistiez, nombreux, à ses obsèques en l'Église Saint-François-Xavier, où, tant de votre part que de celle de la Société géologique de France, j'ai prononcé une allocution dont vont être repris les points essentiels.

Pour comprendre l'orientation initiale, puis le caractère d'une telle existence avec plus de soixante-dix années de labeur scientifique, il n'est point inutile d'en évoquer les ascendances plus ou moins lointaines. Du côté paternel, les Jacquin de Margerie seraient d'origine champenoise, mais dès le XVIIe siècle ceux qui ont marqué, pour fournir à travers huit générations une cohorte de Conseillers d'État, de Magistrats, de Diplomates et aussi d'écrivains, ont gravité autour de Paris. Ce fut le cas de

son père, Eugène, dévoué aux questions sociales et de son oncle Amédée, philosophe, auteur de nombreux écrits politiques et religieux, d'abord Professeur à la Faculté des Lettres de Nancy puis Doyen de celle de l'Institut catholique de Lille. Du côté maternel, l'origine serait nantaise, mais le grand-père, Charles Demion vécut lui aussi à Paris; d'abord modeste apprenti tabellion, il fit par la suite son chemin dans les affaires, notamment en administrant la fortune de tenants de la haute aristocratie.

Ainsi, la prime jeunesse d'Emmanuel, comme celle de ses sœurs et frères, vécut dans un milieu cultivé et pourvu d'une belle aisance matérielle, ce qui permit aux parents de donner à ces enfants une éducation et une instruction entièrement à la maison, avec gouvernantes anglaises et autres possibilités d'acquérir la pratique courante des langues vivantes qui, depuis, lui a tant servi. Autre particularité curieuse : chaque année au premier janvier, on allait au Jardin des Plantes porter des vœux à un vieux parent, Michel Chevreul, Directeur du Muséum, qui, vous le savez, ne devait mourir qu'en 1889, à l'âge de 103 ans. Si, à ces circonstances privilégiées on joint enfin l'habitude dans la haute bourgeoisie de l'époque d'aller aux vacances villégiaturer dans les stations thermales françaises et suisses ou bien sur nos côtes maritimes, on n'a pas à s'étonner que la curiosité très précoce d'Emmanuel se soit éveillée vers la géographie et les sciences naturelles.

A l'âge probablement unique de 15 ans, ce jeune homme assistait en 1878 à la 1re Session, celle de Paris, du Congrès Géologique International. Peu après il entrait à la Société géologique de France, dont, par la suite, il fut deux fois Président. Et bientôt s'amorçait pour lui une lecture immense, un emmagasinement bibliographique de toute ampleur, sans préjudice de l'ambition de faire œuvre plus personnelle.

De ses publications, les deux premières, en 1888, conservent encore de l'intérêt aujourd'hui. L'une, en collaboration avec Albert Heim, le Maître de Zürich, a pour titre : « Les Dislocations de l'Écorce terrestre »; c'est un écrit trilingue avec de bonnes figures, qui n'a pas actuellement d'équivalent mis à jour. L'autre, rédigée avec le futur Général de la Noë, Directeur du Service géographique de l'Armée : « Les Formes du Terrain » a été un travail initiateur en matière de Géographie physique. Tout cela marchait de pair avec d'innombrables analyses bibliographiques fournies à des institutions ou périodiques bien divers, dont certains ont dû leur essor à la ténacité d'E. de Margerie.

Surtout à l'occasion de réunions scientifiques plus ou moins internationales, il fut aussi un voyageur en Eurasie, allant jusqu'au Spitzberg, jusque sur le versant oriental de l'Oural, débordant en Afrique mineure et en Égypte, là jusqu'à Assouan, sans toutefois en dépasser la latitude et sans traverser « la ligne », ce que par la suite, il lui est arrivé de regretter.

Vers l'Ouest, il a franchi trois fois l'Atlantique pour des séjours plus ou moins longs aux États-Unis. Avec sa connaissance des langues et son aménité proverbiale, on soupçonne le nombre et la qualité des relations acquises à travers ces parcours.

Et nous en venons à la phase culminante de la carrière d'E. de Margerie, à savoir la traduction de l'ouvrage génial d'Eduard Suess : « Das Antlitz der Erde », en français : « La Face de la Terre », somme immense d'une bibliographie coordonnée à travers laquelle se démêlent les grandes voies de la géologie moderne. La traduction française comporte trois tomes, le dernier en deux volumes, et elle est accompagnée d'un fascicule de précieuses Tables générales. La publication s'en est échelonnée de 1897 à 1918, ces vingt années traversant ainsi la tragique période de la première guerre mondiale. Sans doute pour une telle édification, qui a rendu tant de services aux lecteurs des langues latines et même aux anglo-saxons et aux allemands, E. de Margerie s'est associé quelques collègues. Il a toutefois assuré lui-même le plus clair de la traduction, a combiné entièrement et mis à jour les références infrapaginales, en même temps que, grâce à la compréhension de son ami Max Leclerc, Directeur de la Librairie Armand Colin, il pouvait illustrer somptueusement l'ouvrage de nombreuses figures et cartes absentes de l'édition allemande. Et nous n'aurions garde d'oublier l'encadrement par une Préface de Marcel Bertrand et un Épilogue de Pierre Termier, qu'on ne relit pas aujourd'hui sans émotion.

Comme fonctions officielles, E. de Margerie n'en a vraiment assuré qu'une : la direction du Service géologique d'Alsace-Lorraine à la Faculté des Sciences de Strasbourg, et cela de 1919 à 1933, ce qui, entre autres, nous a valu en 1930 une très jolie Carte géologique murale en quatre feuilles des départements alors recouvrés.

Depuis sa retraite, les vingt dernières années ont été consacrées par lui à évoquer des souvenirs avec les ressources d'une riche bibliothèque et d'archives personnelles. D'où une nouvelle série de volumes, en tout 2 000 pages in-quarto avec plus de 1 000 figures, celles-ci parfois assez imprévues par des reproductions de portraits et de lettres autographes qui font revivre toute une époque des sciences de la terre. Les quatre premiers tomes s'intitulent : « Critique et Géologie ». On y remarquera le tome III et le tome IV, consacrés respectivement au Jura et aux Régions pyrénéennes, où E. de Margerie avait eu son rôle personnel, à vrai dire dans une période en somme initiale, avant les développements et les mises au point depuis nécessaires. Un dernier ensemble est réservé aux Études américaines, principalement sur les États-Unis. Le tome I en a paru. Le tome II est à l'impression; notre Confrère en a toutefois vu les bonnes feuilles en ses derniers jours, où, luttant avec la mort, il s'inquiétait de laisser la besogne inachevée.

Il ne saurait être question d'énumérer les distinctions qui, de toute part dans l'hémisphère Nord, sont parvenues à E. de Margerie. N'en retenons que deux, et d'abord ce dont il était le plus fier : être d'abord depuis 1923 notre Correspondant, puis en 1939, Membre de la Section de Minéralogie. Avec une constance et une attention exemplaires, vous l'avez vu depuis son retour à Paris en 1933, assister à nos lundis. Le dernier témoignage d'estime lui a été adressé par acclamation d'Alger, sur la proposition de nos Collègues belges, lors de la XIXe Session du Congrès Géologique international à l'automne 1952. Indépendamment du rappel de sa présence à la Ier Session, était aussi soulignée une heureuse initiative d'E. de Margerie, avec la mise en route à Bruxelles en 1922 d'une Carte géologique au 5 000 000e de l'Afrique. Comme pour toutes les entreprises internationales, la réalisation en a connu des vicissitudes et ce n'est précisément qu'à Alger que, grâce notamment au Bureau d'études géologiques et minières coloniales dirigé par l'Ingénieur des Mines, Fernand Blondel, que ce beau document en neuf feuilles a pu être présenté après l'achèvement de sa première édition.

Dans notre hommage, nous n'aurions garde d'omettre enfin un rappel essentiel. En 1903, E. de Margerie s'était marié avec Mlle Renée Ferrer. Sans soulever indiscrètement aucun voile ni rechercher du côté de l'épouse des ancestralités comme pour son époux, il peut bien être ici fait allusion à leur intérieur, notamment rue du Bac, où ont été reçus de nombreux français et étrangers. Le climat y était empreint d'autant de charme que de distinction et d'intelligence, très sensibles pour ceux qui, à travers vents et marées, au cours des cinquante dernières années et sans prétendre dicter des lois à l'univers, ont conservé une foi tenace dans les destinées de notre patrie.

Notice nécrologique sur ROBERT ANDREWS MILLIKAN, *Correspondant pour la Section de Physique générale*, par M. **MAURICE DE BROGLIE**.

L'Académie des Sciences vient de perdre le plus ancien de ses Correspondants pour la Section de Physique, en même temps que l'un des Physiciens qui contribuèrent à fonder les bases de la Physique moderne au début du XXe siècle, à cette époque, placée au point de départ des découvertes fondamentales, auxquelles, cette science doit le renouvellement de son aspect.

ROBERT ANDREWS MILLIKAN, né en 1868, est mort, à San Marino, en Californie, le 20 décembre 1953, à plus de 85 ans; ses premières recherches ont débuté vers 1908 dans un laboratoire américain que dirigeait l'illustre Michelson. L'école des physiciens anglais de Cambridge avait alors mis en évidence l'existence d'une charge électrique négative élémentaire qui confirmait l'existence de ces électrons négatifs que les théoriciens avaient

postulés depuis quelque temps déjà pour rendre compte de nombreux résultats expérimentaux; mais la mesure exacte de cette charge, basée sur la considération d'un seul corpuscule, restait encore à déterminer, en même temps qu'il importait de montrer expérimentalement qu'elle ne pouvait s'accroître que par des quantités discrètes et égales d'électricité.

Déjà, il avait été possible de montrer, comme je l'avais fait un peu auparavant par l'examen direct des fumées et des brouillards à l'ultramicroscope, que les corpuscules que l'on examinait ainsi individuellement pouvaient, en présence d'agents ionisants, acquérir brusquement des charges électriques et se mouvoir dans un champ électrostatique. Il restait à réaliser un dispositif permettant d'isoler un corpuscule et de déduire du mouvement qu'il prendrait dans un champ donné, la valeur exacte de la charge qu'il avait reçue.

Ce fut l'œuvre de Millikan, il réussit à observer au microscope par éclairage latéral, de très petites gouttes liquides stables, d'environ 0,1 μ de diamètre, tombant très lentement dans l'air, dans un champ électrostatique vertical, à cause de leur faible poids et de la viscosité du gaz. Lorsque cette atmosphère contient des ions, la goutte peut en capter un ou plusieurs et, en ajustant convenablement le champ électrique, on peut accélérer la chute, la ralentir ou même l'arrêter. C'est ainsi qu'il put démontrer clairement la nature atomique de la charge électrique dans une série de célèbres expériences.

La mesure exacte de cette charge élémentaire fut rendue difficile parce que la viscosité n'était pas très bien connue et il fallut plusieurs années avant d'obtenir des résultats satisfaisants. L'importance de la mesure de cette constante naturelle fondamentale, valut au Physicien américain le prix Nobel en 1913.

Pendant la guerre de 1914, Millikan rendit de grands services à l'armée de son pays et retourna ensuite à son laboratoire de Chicago, pour y poursuivre des recherches sur la détermination exacte de la constante de Planck.

L'étude des spectres des rayons X venait de se développer; non seulement elle avait prolongé le domaine des radiations électromagnétiques vers les longueurs d'onde extrêmement courtes, mais encore elle avait pu descendre très loin dans la direction de l'ultraviolet. Il restait encore cinq ou six octaves à gagner pour effectuer la liaison avec l'ultraviolet, déjà connu à travers une région que devaient combler plus tard Holweck et Dauvillier.

Millikan avait organisé le laboratoire Norman Bridge de Pasadena; il entreprit de prolonger l'ultraviolet plus loin que ses prédécesseurs. Avant lui, Schumann et Lyman avaient poussé l'exploration de ces longueurs d'onde d'abord jusqu'à 1200 Å puis jusqu'à 500 Å. Millikan employa une nouvelle source de radiations, en utilisant des étincelles très courtes

jaillissant dans un très bon vide, entre des électrodes métalliques, sous une tension très élevée. Ces radiations étaient étudiées, dans le vide naturellement, au moyen d'un réseau concave d'un type nouveau, qui permit d'obtenir le spectre d'une vingtaine d'éléments dans une région s'étendant jusqu'à 136 Å en gagnant ainsi deux octaves dans la direction des rayons X très mous. Les derniers travaux de Millikan furent consacrés aux rayons cosmiques dont l'étude commençait à se préciser; il émit d'ingénieuses hypothèses sur leur nature et sur leur origine mais il fallut attendre encore longtemps pour arriver à la connaissance que l'on en a aujourd'hui. On ne doit pas oublier que c'est au laboratoire Norman Bridge qu'Anderson fit ses mémorables expériences qui conduisirent à la découverte de l'électron positif.

Millikan avait été élu Correspondant pour la Section de Physique générale, le 7 décembre 1925. Il eût certes, bien mérité de figurer parmi nos Associés étrangers.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Symboles pour les particules fondamentales.* Note (*) de M. **Louis Leprince-Ringuet.**

Cette Note résume les suggestions de plusieurs physiciens pour la désignation des diverses particules ou types de particules depuis les mésons légers (π et μ) jusqu'aux mésons lourds et aux particules instables plus lourdes que le nucléon.

A la suite du Congrès International sur les rayons cosmiques, tenu à Bagnères de Bigorre en juillet 1953, plusieurs physiciens [1] se sont mis d'accord pour proposer un certain nombre de symboles pour désigner les particules fondamentales. En effet, avec le développement très rapide de cette branche de la physique, un grand nombre de nouvelles désignations ont été introduites dans la littérature scientifique et ne sont pas toujours très cohérentes. Certains symboles comme π, μ, τ, désignent des espèces déterminées de particules, d'autres comme ρ, σ, ont été utilisés pour décrire spécialement un comportement phénoménologique.

Différents auteurs ont appelé la même particule par des noms différents, ou bien ont attaché des significations différentes aux mêmes symboles : parfois, la signification d'un symbole a changé d'une année sur l'autre. Pour donner un exemple, la lettre grecque $\varkappa$ a été utilisée au début pour décrire un méson lourd qui s'arrête dans l'émulsion et ensuite se désintègre en donnant une seule particule ionisante, puis la lettre latine K a remplacé

(*) Séance du 21 décembre 1953.

[1] E. Amaldi, C. D. Anderson, P. M. S. Blackett, W. B. Fretter, L. Leprince-Ringuet, B. Peters, C. F. Powell, G. D. Rochester, B. Rossi et R. W. Thompson.

la lettre grecque $\varkappa$ pour la description phénoménologique indiquée ci-dessus, alors que la lettre grecque $\varkappa$ prenait une signification physique plus définie, celle d'un méson lourd qui se désintègre en une particule chargée et deux particules neutres. Cependant la lettre K est parfois utilisée aussi pour désigner toute particule chargée plus lourde que le méson π et plus légère que le proton, le mode de désintégration étant inconnu. Comme autre exemple, la particule neutre de masse environ 1000 fois la masse de l'électron qui se désintègre en deux mésons π, a été appelée soit V^0, soit V_2^0, soit V_4^0, alors que certains auteurs ont utilisé le V_2^0 pour désigner toute particule V^0 différente de celle appelée V_1^0.

Il nous a semblé que, pour éviter la confusion, le moment était favorable pour s'entendre sur une coordination des symboles utilisés pour indiquer les particules fondamentales ou les groupes de particules fondamentales. Nos suggestions spécifiques sont indiquées dans le tableau ci-après.

Nous proposons d'abord de diviser les particules fondamentales en trois groupes selon leur masse et désigner chaque groupe par une lettre latine. Nous suggérons aussi le nom « hypéron » pour une particule de masse intermédiaire entre celle du neutron et celle du deutéron.

Nous suggérons ensuite d'utiliser les lettres grecques pour indiquer les particules bien définies (masse, mode de désintégration, spin...) opposées à des groupes de particules. Nous notons que ce genre de désignation a été utilisé largement dans le passé (pour γ, μ, ν, π, etc.). Nous ne proposons pas cependant de changer les symboles acceptés pour le proton (p) ou le neutron (n). Nous suggérons enfin de rendre plus précise la classification phénoménologique déjà en usage, qui a pour base l'observation du processus de désintégration (événements V ou S).

Classification de particules.

A. — *Groupes de particules.*

Mésons légers (mésons L) : mésons π, mésons μ, ou tout autre méson plus léger qui pourrait être découvert.

Mésons lourds (mésons K) : toutes les particules plus lourdes que les mésons π et plus légères que les protons.

Hypérons (particules Y) : toutes les particules avec masse intermédiaire entre celle du neutron et celle du deutéron (cette définition peut être modifiée si des particules fondamentales plus lourdes que les deutérons sont découvertes).

B. — *Noms de baptême.*

On utilisera les lettres grecques majuscules pour les hypérons et les minuscules pour les mésons.

1° *Hypérons :*

Λ^0 : particule appelée précédemment V_1^0 et caractérisée par le schéma de désintégra-

tion $\Lambda^0 \rightarrow p + \pi^-$. Si il apparaît (comme c'est suggéré par certains résultats) qu'il y a des particules avec ce schéma de désintégration, mais différentes valeurs de Q, elles peuvent être désignées par différents indices.

Λ^+ : la contre-partie positive du Λ^0 avec deux schémas possibles de désintégration :

$$\Lambda^+_1 \rightarrow n + \pi^+, \qquad \Lambda^+ \rightarrow p + \pi^0.$$

L'existence de ces particules est suggérée par des expériences récentes.

2° *Mésons lourds :*

$\tau \rightarrow 3\pi$ (considéré comme certain).

$\varkappa \rightarrow \mu + 2$ particules neutres (considéré comme très probable; cependant la nature des produits neutres est encore inconnue).

$\chi \rightarrow \pi + 1$ particule neutre (considéré comme probable; la nature de la particule neutre est inconnue).

θ^0 : particule appelée précédemment V^0, V^0_2, V^0_4, caractérisée par le schéma de désintégration $\theta^0 \rightarrow \pi^\pm + (\pi^\mp$ ou $\mu^\mp)$.

S'il apparaît (comme c'est suggéré par certains résultats) qu'il y a des particules avec ce schéma de désintégration et différentes valeurs de Q, elles peuvent être désignées par différents indices.

C. — *Catégories phénoménologiques.*

Événement V : phénomène qui peut être interprété comme la désintégration en vol d'un méson K ou d'une particule Y. Subdivisions :

Événement V^0, désintégration d'une particule neutre;

Événement V, désintégration d'une particule chargée.

Événement S : phénomène qui peut être interprété comme la désintégration au repos ou l'interaction nucléaire au repos d'une particule K chargée ou d'une particule Y.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Action de la lumière sur les solutions des tribromures d'iridium et de rhodium tripyridinés*-1.2.6. Note de M. **Marcel Delépine**.

Les complexes bromés en solution chloroformique se décomposent à la lumière comme les composés chlorés correspondants, c'est-à-dire en perdant une molécule de pyridine en 2, donnant ainsi un radical Ir (ou Rh)Py_2Br_3 qui se polymérise ou subit quelques réactions avec le milieu ambiant.

Dans des recherches antérieures, j'ai montré que la lumière décomposait les solutions du trichlorure d'iridium tripyridiné-1.2.6 ([1]), ([2]), ([3]) et du dérivé rhodié correspondant ([4]). Sans pousser aussi loin les investigations, j'ai examiné le cas des dérivés bromés.

Comme le dérivé $IrPy_3Br_3$ ne semblait pas avoir été déjà préparé, je me le suis procuré en chauffant à l'autoclave vers 130° pendant 1 h 30 mn une solution comprenant 6 g

---

([1]) M. Delépine, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1156.
([2]) *Ibid.*, 233, 1951, p. 1533.
([3]) *Ibid.*, 234, 1952, p. 1721.
([4]) *Ibid.*, 236, 1953, p. 1713.

de $IrBr_6Na_3$, $12\,OH_2$ en 100 g d'eau avec 6 g de pyridine; après refroidissement, il se dépose des cristaux rougeâtres que l'on essore, lave avec un peu d'alcool puis d'éther; on en récolte de 2 g à 2,50 g; la liqueur jaune surnageante ne sera pas examinée ici. Les cristaux récoltés constituent principalement un mélange des deux tribromures possibles avec pyridine en 1.2.6 et 1.2.3 (*voir* les numérotations dans les Notes I et II). On les épuise par le chloroforme; celui-ci se colore en rouge orangé, tandis que restent insolubles (ou très peu solubles) des cristaux jaunes. La solution chloroformique évaporée à l'air laisse déposer des cristaux rouge orangé du dérivé 1.2.6. On y a trouvé 28,4% d'Ir au lieu de 28,8 calculé. Ces cristaux sont solubles à la température ordinaire dans environ 125 parties de chloroforme, 66 parties de chlorure de méthylène, solubles aussi dans le tétrachlorure d'acétylène, très peu solubles dans l'alcool ou l'éther; celui-ci précipite la solution chloroformique saturée.

Les cristaux jaunes représentent vraisemblablement le dérivé tripyridiné 1.2.3. Leur analyse a donné les résultats suivants : perte à 100°, 14,7%; sur le produit séché : Ir% 29,0; Br % 35,6 au lieu de respectivement Ir, 28,8 et Br 35,8 pour $IrPy_3Br_3$. La perte correspond à une molécule de $CHCl_3$ pour la formule $IrPy_3Br_3 + CHCl_3$ (calc. 15,14). Ce produit se dissout à chaud dans la pyridine et en recristallise.

Action de la lumière sur $IrPy_3Br_3$ 1.2.6 *dans* $CHCl_3$. — Par exposition au soleil la solution (0,8%) donne rapidement un dépôt vert olive clair cristallisé en petites aiguilles pennées souvent groupées en étoiles, contenant du solvant combiné qui ne s'échappe que partiellement à 100° (5%), davantage à 150° (8%); il n'est même pas certain que tout soit chassé, car le dosage de l'halogène donne encore un rapport at. d'halogène/at. d'iridium plus grand que 3. Quoiqu'il en soit, le dépôt contient plus d'iridium, 29,8% après chauffage à 100°, 30,8% après chauffage à 150°, que le produit initial (28,8%). Le chiffre 29,8 n'est pas loin de correspondre à $(IrPy_2Br_3)_2 + CHCl_3$; calculé 29,6. A 150° il y aurait encore moins de chloroforme. Ce qu'il faut retenir, c'est que le radical supposé $IrPy_2Br_3$ fixe ici du chloroforme; un dosage spécial a montré qu'il y avait bien du chlore en plus du brome.

Dans le chloroforme insolé séparé du précipité olive, on a trouvé, en la précipitant par l'acide dipyridinotétrachlorhydrique $[IrPy_2Cl_4]H$, la pyridine libérée dans une proportion de plus de 80% de la théorie. La réaction dominante est bien $IrPy_3Br_3 = IrPy_2Br_3 + Py$.

Pour le moment, les autres modalités de réactions : addition d'eau, d'acide chlorhydrique, etc., n'ont pas été expérimentées. Il est probable qu'on retrouverait, mais atténuées, celles qui ont été relatées pour le dérivé chloré, car il semble que la formation et l'insolubilisation de $(IrPy_2Br_3)n$ soient très rapides.

Action de la lumière sur $RhPy_3Br_3$ *en* $CHCl_3$. — Les données relatives à cette action sont tirées de quelques Notes inédites que me remit Pierre Poulenc lors de sa Thèse de Doctorat ès sciences. On trouvera dans cette dernière [5] la préparation de complexes tripyridinés $RhPy_3Br_3$. L'un d'eux, plus soluble

---

[5] P. Poulenc, *Ann. de Chim.* (11e série), 4, 1935, p. 617.

dans le chloroforme (0,8 % environ), donne des solutions qui se troublent en quelques minutes à la lumière solaire, alors qu'à l'obscurité la décomposition est très lente; il se forme un précipité brun, tandis que la liqueur se décolore presque complètement; le précipité essoré, lavé avec un peu de chloroforme, analysé aussitôt que possible; répond à la composition $(RhPy_2Br_3)_2$, $CHCl_3$, c'est-à-dire que, lui aussi, représente une association avec le chloroforme; séché à 130°, il contient % : Rh, 20,65; Br, 47,6 au lieu de respectivement 20,55 et 47,9 pour $RhPy_2Br_3$. Le produit initial a donc perdu de la pyridine. D'ailleurs, une partie de celle-ci est captée par le tribromure non décomposé et se retrouve dans le produit de l'évaporation du chloroforme sous forme de bromure de rhodium dibromotétrapyridiné $Br[RhBr_2Py_4]$.

Dans deux des Notes précédentes ([3]), ([4]), il a été mentionné que la lumière de l'arc électrique ou de la lampe à mercure provoque les décompositions envisagées. Je puis ajouter que celle d'une ampoule d'éclairage domestique peut remplir le même but. Par exemple, une lampe de 100 watts à filament de tungstène placée à une quinzaine de centimètres au-dessus de tubes contenant des solutions chloroformiques (aussi bien d'autres solvants, comme CH_2Cl_2, $C_2H_2Cl_4$) provoque un trouble avec $IrPy_3Cl_3$ en 30 mn; avec $IrPy_3Cl_3 + ClH$, en 20 mn; avec $IrPy_3Br_3$, en 15 mn; avec $RhPy_3Cl_3$ en 10 mn. La température ne dépasse pas 38-40°. Ces conditions permettent, dans une certaine mesure, d'opérer en tout temps.

VIROLOGIE. — *Sur un procédé de culture* in vitro *du virus de la vaccine.* Note de MM. **Gaston Ramon**, **Rémy Richou**, **Jean-Pierre Thiéry**, **Louis Salomon** et Mme **Léone Salomon**.

Ainsi que nous l'avons mentionné à différentes reprises et en particulier dans une Note antérieure ([1]), il est étrange qu'après tant de progrès en microbiologie, on en soit encore réduit, notamment en France, à utiliser comme vaccin antivariolique, la pulpe vaccinale obtenue par raclage de la peau de la Génisse soumise quelques jours auparavant à l'inoculation, par scarification, de virus jennerien. La « vaccine » ainsi préparée recèle une quantité plus ou moins abondante d'impuretés microbiennes de toutes sortes, dont certaines peuvent se montrer pathogènes.

Aussi, comme nous l'avons annoncé dans notre Note précédente sur ce même sujet, avons-nous eu l'idée de chercher à produire le vaccin antivariolique non plus chez la Génisse, d'après la technique en usage depuis toujours, mais en cultivant *in vitro*, le virus de la vaccine, dans des milieux analogues à ceux anciennement ou récemment préconisés pour la culture

---

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2023.

du virus aphteux ([2]), mais modifiés et spécialement adaptés par nous, au virus de Jenner.

Après de nombreux essais préliminaires qui seront relatés ailleurs, et dans lesquels nous avons utilisé des milieux à base de fragments soit de peau de fœtus de bovin, soit de testicule de taureau ou de lapin, soit de peau et de testicule en mélange, fragments mis en suspension dans du tyrode additionné ou non de sérum, ou bien dans du liquide céphalo-rachidien et dans du liquide amniotique de bovidés, notre choix s'est porté sur les milieux renfermant de la peau de fœtus de bovin divisée en menus fragments mis en suspension tantôt dans du liquide amniotique de fœtus, tantôt dans du liquide céphalo-rachidien de bovidés.

La source de virus vaccinal consistait en un broyat de testicule de lapin inoculé au préalable *in situ* avec ce virus ([3]). L'ensemencement du milieu se faisait à partir de dilutions différentes de ce broyat, sous le volume de 1 cm^3 pour 9 cm^3 de milieu de culture. Après des temps d'incubation variables à 37°, les cultures sont soumises au broyage, centrifugées et titrées, chez le Lapin, quant à leur pouvoir de provoquer la pustule vaccinale.

Les titrages sont effectués de la façon suivante : des dilutions à des taux divers du liquide surnageant après centrifugation sont injectées, sous le volume de 0,25 cm^3, dans le derme de lapins blancs préalablement épilés. Les réactions sont notées le 7e jour après l'injection et traduites en unités infectantes ou réactionnelles.

Voici relatés, à titre d'exemples, quelques-uns de nos essais avec les résultats qu'ils ont fournis.

Premier essai. — La suspension initiale de virus a été diluée au 1/100e et au 1/10 000e : 0,25 cm^3 de chacune de ces dilutions renfermait respectivement entre 1000 et 10 000 et entre 100 et 1000 unités infectantes. Des flacons contenant 9 cm^3 du milieu composé de fragments de peau et de liquide amniotique, ont été ensemencés avec 1 cm^3 de chacune des dilutions de la suspension de virus. Le virus a été titré le 2e, le 4e et le 6e jours dans les cultures et dans la dilution de virus ayant servi à l'ensemencement et maintenue pendant le même temps à la température de 37°. Les résultats sont résumés dans un tableau (tableau I).

Ces résultats montrent que la multiplication du virus atteint son maximum le 4e jour de culture : son titre passe de + 1000 — 10 000

([2]) *Voir* notamment M. S. Frenkel et G. M. Van Waveren, *Bulletin Off. internat. des Epizooties*, n°s 9-10, 1935, p. 807; J.-A. Thomas, J.-P. Thiéry, L. Salomon, Mme L. Salomon et J.-P. Thiéry, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 506.

([3]) Il s'agissait d'une souche de virus vaccinal dite souche Nélis, due à M. Vaisman.

à + 100 000 — 1 million d'unités infectantes dans l'une des cultures et de + 100 — 1000 à + 10 millions d'unités dans l'autre.

TABLEAU I.

Milieu de culture.	Temps de culture. 2 jours.	4 jours.	6 jours.
Peau + L. Amniotique (virus d'ensemencement au 1/100)..	100 000 (*)	+ 100 000–1 million	100 000
Peau + L. Amniotique (virus d'ensemencement au 1/10 000)	+ 1000–10 000	+ 10 millions	+ 100 000–1 million
Témoin (virus au 1/100)......	— 1000	— 1000	— 1000
Témoin (virus au 1/10 000)....	— 1000	— 1000	— 1000

(*) Doses infectantes.

Deuxième essai. — Dans cet essai, le virus a été semé dans un milieu peau + liquide amniotique après avoir été dilué au 1/100e, au 1/10 000e et au 1/1 000 000e. Des titrages ont été effectués le 4e jour dans les cultures et dans les dilutions de virus ayant servi à l'ensemencement et maintenues pendant le même temps à 37° (tableau II).

TABLEAU II.

Dilution du virus d'ensemencement.	Titre des dilutions du virus d'ensemencement.	Titre du virus dans les cultures le 4e jour.	Titre des dilutions ayant servi à l'ensemencement et maintenues à 37°.
1/100..........	+ 100 000–1 million	+ 100 millions	— 10
1/10 000........	+ 1000–10 000	+ 100 »	— 10
1/1 000 000.....	+ 100–1000	1 000 000	— 10

Dans toutes les cultures, le virus s'est multiplié d'une façon considérable, de 1000 à 10 000 fois. Cette multiplication apparaît d'autant plus nette que dans les dilutions témoins ayant servi à l'ensemencement, le virus finit par disparaître (— 10 unités infectantes le 4e jour).

Troisième essai. — Dans cet essai, nous avons effectué avec un virus d'origine testiculaire titrant 1 million d'unités, une série de passages, tous les quatre jours, sur les milieux composés soit de peau et de liquide céphalo-rachidien, soit de peau et de liquide amniotique (tableau III).

Il apparaît donc possible d'effectuer des passages répétés du virus de la vaccine. Que le milieu utilisé renferme du liquide céphalo-rachidien ou du liquide amniotique, il y a culture dans les deux cas, avec un avantage pour l'un ou l'autre des milieux selon les passages.

On notera que le titre obtenu au 10e passage atteint ou dépasse 10 millions d'unités, alors que le virus de départ se trouve à ce moment dilué à 1/2 500 000 000 000e, ce qui indique, en définitive, un taux de multiplication très élevé.

TABLEAU III.

	Dilution du virus de départ.	Peau + L. C. R. (titré en unités le 4e jour de culture).	Peau + L. Amniotique (titré en unités le 4e jour de culture).
Mise en culture...	1/250	+ 10 millions	10 millions
1er passage	1/2500	10 000	— 1000
2e »	1/25 000	+ 10 000–100 000	+ 10 000–100 000
3e »	1/250 000	+ 1 million	»
4e »	1/2 500 000	+ 100 000–1 million	+ 1 million–10 millions
5e »	1/25 000 000	1 million	10 millions
6e »	1/250 000 000	+ 100 millions	+ 10 millions–100 millions
7e »	1/2 500 000 000	+ 100 000–1 million	» »
8e »	1/25 000 000 000	10 millions	+ 1 million–10 millions
9e »	1/250 000 000 000	+ 1 million–10 millions	+ 10 millions–100 millions
10e »	1/2 500 000 000 000	+ 10 millions–100 millions	10 millions

En *conclusion* il ressort des essais ici rapportés et de bien d'autres encore, qu'il est possible d'obtenir *in vitro*, une production très abondante du virus de la vaccine, bactériologiquement pur, en utilisant un milieu à base de fragments de peau de fœtus bovin en suspension dans du liquide amniotique ou dans du liquide céphalo-rachidien de bovidés.

Nous étudions présentement les propriétés du virus vaccinal ainsi obtenu et en premier lieu ses propriétés antigènes et immunisantes, nous proposant, en outre, pour éviter les accidents de vaccine généralisée et d'encéphalite post-vaccinale que l'on observe parfois en utilisant la pulpe vaccinale de la Génisse, de rechercher la possibilité d'atténuer ce virus et même de le transformer en anavirus, conformément au programme que nous nous sommes tracé et que nous avons exposé dans une Note préliminaire (4).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'autoxydation des aldéhydes à l'aide de la spectrographie d'absorption infrarouge; mise en évidence d'un composé intermédiaire (moloxyde).* Note (*) de MM. **Émile Briner** et **Philippe de Chastonay.**

Le mécanisme de l'autoxydation des aldéhydes a fait l'objet de nombreux essais et interprétations, portant notamment sur la nature du (1) ou des corps intermédiaires intervenant avant la formation de l'acide, terme ultime de l'autoxydation.

---

(4) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2023.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) Le peracide, de formation attestée par l'analyse chimique, est considéré quelquefois comme le seul corps intermédiaire définissable.

Sans partir d'idée préconçue, nous avons recherché si des corps intermédiaires, d'une certaine persistance, pourraient être décelés par des méthodes autres que l'analyse chimique. A cet effet, nous nous sommes adressés à la spectrographie d'absorption infrarouge, qui se prête particulièrement bien à l'étude des systèmes en voie de transformation.

Il s'agissait tout d'abord de constater si, sur les spectres d'absorption infrarouge des aldéhydes, soumis à l'autoxydation, apparaissent des bandes d'absorption autres que celles appartenant à l'aldéhyde lui-même, à l'acide et au peracide correspondants. Or, dès nos premiers essais [2] sur l'aldéhyde benzoïque, nous avons reconnu une bande nouvelle répondant à la fréquence 1 270 cm^{-1}, ce qui atteste bien un corps nouveau. Nous avons alors porté plus spécialement notre attention sur l'évolution de cette bande, en la suivant parallèlement à celle de certaines des bandes du peracide et de l'acide, au fur et à mesure de l'autoxydation, puis après arrêt de celle-ci.

Sur la figure, les courbes A et B de transmission se rapportent, A, à la bande nouvelle, et B, à l'une (de fréquence 1110 cm^{-1}) des bandes caractéristiques de l'acide perbenzoïque. Ces courbes ont été obtenues en faisant circuler dans une solution d'aldéhyde benzoïque dans CCl_4 un courant d'oxygène renfermant 1 % d'ozone, agissant comme catalyseur d'autoxydation.

Au début de l'essai, courbes 1, il n'y a pas d'absorption à 1270 et 1110 cm^{-1}; après une autoxydation de 5 mn, courbes 2, la bande nouvelle est déjà marquée, alors que l'absorption est encore inappréciable à 1110 cm^{-1}; après 15 mn, courbes 3, la bande 1270 cm^{-1} s'est fortement accrue, et un épaulement, à 1110 cm^{-1}, indique l'apparition du peracide; après 45 mn, courbes 4, la bande du corps nouveau s'est encore accentuée et celle du peracide est très marquée. En opérant de la même façon, mais sans addition d'ozone dans le courant d'oxygène, des évolutions semblables ont été observées; mais elles comportent des durées beaucoup plus longues.

L'étude de l'évolution des bandes 1270 et 1110 cm^{-1}, a été poursuivie en arrêtant l'autoxydation après une heure, par suppression du courant gazeux. Les résultats sont représentés par les courbes C et D, 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 se rapportant respectivement aux temps 0, 10, 30, 60, 120, 180 et 240 mn, après l'arrêt de l'autoxydation. Les bandes C (1270 cm^{-1}), et corrélativement les concentrations du corps nouveau, diminuent rapidement; mais les bandes D, marquant les concentrations du peracide, s'accroissent d'abord, et diminuent ensuite, en raison de la réaction du peracide avec l'aldéhyde.

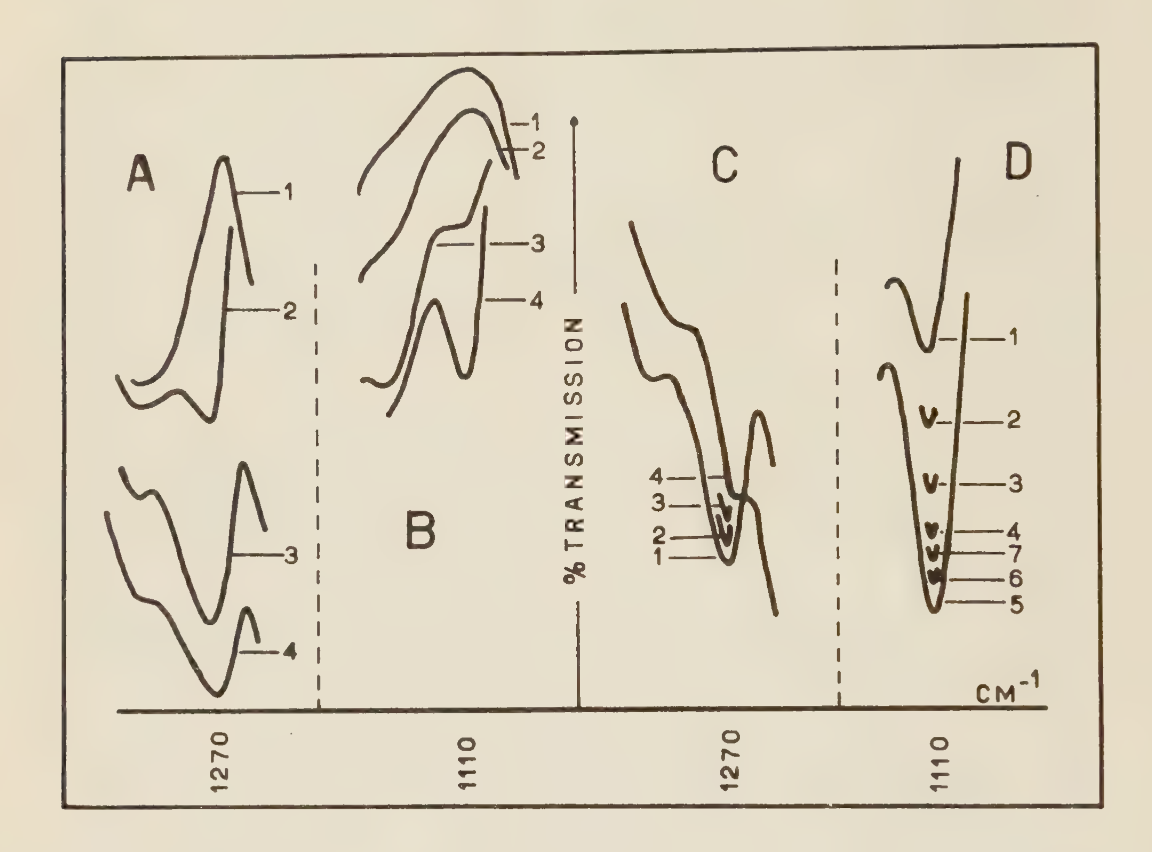
De toutes ces données spectrographiques, on a pu conclure que le corps intermédiaire, représenté par la bande nouvelle, a pris naissance avant celle du péracide, et que sa concentration a augmenté pendant l'autoxydation, pour diminuer dès l'arrêt de celle-ci, par suite de son isomérisation en peracide [3].

---

[2] Ils ont été effectués avec le concours de M. H. Paillard, chef de Travaux de Chimie physique à l'Université de Genève.

[3] Des mesures calorimétriques, dont les résultats seront exposés dans une prochaine publication ont montré que la formation du corps nouveau est endothermique, alors que son isomérisation est exothermique.

Or, ces caractéristiques répondent bien à celles du corps instable, désigné du nom de moloxyde, dont la formation a été souvent admise comme premier stade de l'autoxydation des aldéhydes.



Du point de vue de la cinétique chimique, sont à considérer la formation du moloxyde, puis son isomérisation en peracide et enfin la réaction du peracide sur l'aldéhyde. De ces trois réactions, seule l'isomérisation du moloxyde (après l'arrêt de l'autoxydation) se déroule d'une façon indépendante. Comme l'isomérisation est une réaction du premier ordre, les relations à appliquer sont :

$$kT = ln\,2 \qquad \text{et} \qquad \Theta = \frac{1}{k} = \frac{T}{ln\,2},$$

où k désigne la constante de vitesse, T, la période (ici le temps après lequel la concentration du moloxyde est réduite à la moitié de sa valeur au moment de l'arrêt de l'autoxydation) et Θ, la durée de vie moyenne des molécules du moloxyde. Quant aux concentrations du moloxyde, leurs variations, qui sont proportionnelles à celles de la densité optique D, sont déduites, par la relation $D = (\log I_0/I)$, des transmissions, mesurées pour I_0 et I, sur le spectrogramme.

Voici les résultats trouvés pour la série d'essais cités plus haut : $k = 0{,}025$, $T = 28$ mn et $\Theta = 40$ mn ([1]).

M. **Roger Heim** s'exprime en ces termes :

Délégué par l'Académie des Sciences, avec M. Théodore Monod, pour représenter notre compagnie au VIII[e] Congrès International scientifique du Pacifique, qui se tenait à Manille du 16 au 28 novembre 1953, je voudrais traduire ici l'impression très favorable qu'a laissée dans le souvenir de chaque congressiste cette importante manifestation internationale, remarquablement préparée par nos collègues philippins, et à laquelle présidaient l'autorité souriante du D[r] Vidal A. Tan et l'inlassable dévouement du secrétaire général, le D[r] D. Patrocinio Valenzuela.

La délégation française, à laquelle se joignaient MM. Paul Rivet, Gilbert Ranson, ainsi que les représentants du Viet-Nam et de la France aux États associés, MM. Édouard Saurin, André Vialard-Goudou, Bernard Groslier, Guy Moréchand, L. Roger, René Serène, R. Aretas, Phan Bien Tam, Nguyen Quang Trinh et Vu Van Chuyen, a participé brillamment aux travaux des diverses sections du Congrès, qui fusionnait avec "the Fourth Far-Eastern Prehistory Congress".

Parmi les nombreuses résolutions qui ont clôturé cette manifestation, il convient de retenir celles qui concernent : l'établissement d'un Institut international de Géophysique aux Iles Hawaï (qui deviendrait le centre d'investigation des problèmes relatifs à la chimie, à la physique et aux mathématiques pour le sol, la mer et l'atmosphère), le développement des mesures sur le magnétisme dans l'Océan Pacifique, les dispositions propres à augmenter, en Indonésie, les observations permanentes sur l'activité de l'Anak Krakatoa, l'augmentation du nombre de stations d'études des radiations solaires, l'amélioration des méthodes de mesures des précipitations et des courants aériens, la création de nouvelles stations de ballons pilotes, et de celles où seraient réunies des indications précises sur les précipitations dans leurs rapports avec les exigences des agricultures locales. Nous mentionnerons encore le vœu qu'une organisation intergouvernementale soit établie pour les recherches d'océanographie dans les régions indo-pacifiques, l'espoir en un développement des recherches relatives à l'exploitation des ressources marines, à la valeur nutritive des herbes, légumes et plantes vivrières, à l'édification de cartes phytogéographiques traduisant la répartition de végétaux caractéristiques dans

---

([1]) Des valeurs, obtenues dans des conditions variées, seront données dans les publications détaillées, où seront exposés aussi les résultats d'essais ayant porté sur d'autres aldéhydes.

le domaine pacifique. La section d'hygiène publique et de nutrition s'est préoccupée vivement des problèmes posés par la schistosomiase, la filariose, l'éléphantiasis, la tuberculose, le béribéri, les poisons de flèche. Les forestiers se sont penchés vers les problèmes posés par la reforestation de la sylve intertropicale et des savanes à *Imperata*. Le symposium sur le riz et sur les graves questions que suscitent l'importance alimentaire de celui-ci, les améliorations de sa culture, la lutte contre les maladies qui l'affectent, a obtenu un succès qu'il a partagé avec le colloque sur l'industrie de la noix de coco.

Mais je voudrais insister ici sur la réussite des débats propres à la section de Conservation où, une fois de plus, le cri d'alarme a été lancé devant la destruction des animaux sauvages, l'amenuisement du couvert végétal, la disparition de la forêt dont les territoires du Pacifique sont le siège, face à une population grossissante. De nouvelles listes d'espèces d'animaux et de plantes à protéger d'urgence, si on veut éviter leur disparition définitive, ont été élaborées. Un vœu a été présenté dans l'espoir que les troupes américaines d'occupation limiteront les dégats auxquels les habitats naturels sont exposés de leur fait.

Mais la plus intéressante discussion en ce domaine concerne une confrontation, faite sur le terrain même où s'édifie l'important barrage d'Ambuklao, sur le fleuve Agno, dans le centre de l'Ile de Luzon, discussion qui réunissait une vingtaine de spécialistes de divers pays, botanistes, forestiers, géographes, pédologues, et les représentants de la Société à laquelle la construction de cet ouvrage avait été confiée. Après avoir parcouru, en automobile, et survolé en avion la région mise en exploitation hydroélectrique, les participants, parmi lesquels j'avais le grand plaisir de me trouver, engagèrent à Baguio, sous la présidence de M. Julian Huxley, une controverse d'un haut intérêt où le point de vue de chacun était défendu ou critiqué. Ainsi furent mis en lumière les dangers qu'un tel ouvrage, malgré les précautions prises, pouvait exercer sur une érosion grandissante, et les mesures qu'on devait opposer à celle-ci. Cette réunion, qu'avait suscitée M. J. Harold Coolidge, est la première application du vœu adopté à Caracas, en 1952, lors de l'Assemblée technique de l'Union Internationale pour la Protection de la Nature, et qui proposait la création, dans chaque pays ou groupe de pays, d'un comité d'experts qui examinerait les conséquences que les grands ouvrages peuvent exercer sur la protection des sols et sur le manteau végétal, et les mesures aptes à limiter de tels effets. Il est souhaitable qu'une telle initiative se répète et peut-être que notre Académie s'en préoccupe dans notre pays.

J'ajoute que j'ai cru bon de proposer au Conseil scientifique du Pacifique, au nom de la France, que nous abandonnions au profit du Viet-Nam le deuxième siège que notre pays possédait jusqu'ici au sein de ce Conseil

au titre de l'Indochine. Cette suggestion a été adoptée, et le chef de la délégation du Viet-Nam a remercié en termes émus notre pays du geste qui associera plus étroitement au sein du Conseil du Pacifique le délégué de la France et celui de l'État associé.

En principe, le IX[e] Congrès International du Pacifique aura lieu dans quatre ans à Bangkok.

Avant de nous rendre aux Philippines, nous avions pu, M. Théodore Monod et moi-même, défendre auprès du Gouvernement Viet-namien la position de notre Académie désireuse d'être associée étroitement au contrôle de l'activité scientifique de l'Institut Océanographique de Nhatrang, où nous nous sommes rendus. Une fois de plus, nous avons rencontré auprès du Gouvernement de l'État associé le plus cordial esprit de collaboration et l'espoir que des jeunes savants français viendront régulièrement poursuivre des recherches dans cet Institut, dont la situation est remarquable. L'accord relatif à la désignation d'un Membre de l'Académie des Sciences et d'un suppléant au sein du Conseil de l'Institut Océanographique de Nhatrang a été définitivement entériné. Déjà, nous avons désigné notre confrère, M. Louis Fage, pour nous représenter à ce propos, et M. Théodore Monod comme Membre suppléant.

Après mon séjour aux Philippines, j'ai pu me rendre au Japon selon la demande de la Direction des Relations culturelles. Je me contenterai de dire ici aujourd'hui que l'accueil que j'ai rencontré auprès des personnalités scientifiques japonaises était empreint d'un rare accent d'amitié et de confiance. Nos collègues de l'Académie du Japon, notamment, ont reçu votre délégué au cours d'une réunion intime et charmante, avec les marques d'une sympathie dont je n'ai jamais découvert ailleurs la même chaleur, et qui traduisaient un hommage profond rendu à la science française et à notre Académie. Je voudrais assurer notre compagnie, et l'opinion française, de la signification exceptionnelle de cet intérêt que portent à notre pays, à nos artistes, à nos littérateurs, à nos hommes de science, à nos techniciens, l'élite japonaise, et aussi le peuple japonais, qui souhaitent ardemment — et en donnent actuellement mille preuves — que nos deux civilisations, rapprochées plus étroitement, permettent de contribuer efficacement à la défense de l'esprit.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie l'*Annuaire pour l'an* 1954 publié par le Bureau des Longitudes.

M. **René Garnier** fait hommage à l'Académie du tome I : *Cinématique du point et du solide, composition des mouvements*, de son *Cours de Cinématique*. Troisième édition, revue et augmentée.

M. **Henri Villat** dépose sur le Bureau de l'Académie le fascicule CXXV du *Mémorial des sciences mathématiques* qu'il dirige : *Les problèmes de totalisation se rattachant aux laplaciens non sommables*, par W. J. Trjitzinsky.

CORRESPONDANCE.

M. **Maurice Allègre** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *La vie et l'œuvre de Jules Haag*, par Pierre Mesnage.

2° *Fantaisies et Paradoxes mathématiques*, par E. P. Northrop.

3° *Lumière et sources lumineuses*, par H. Piraux.

4° *Bulletin de l'Académie polonaise des Sciences*, Classe deuxième, Vol. I, n° 1.

5° *Société des amis de la Bibliothèque Nationale et des grandes bibliothèques de France*. Notice documentaire.

THÉORIE DES GROUPES. — *Irréductibilité des représentations induites des groupes de Lie*. Note de M. **François Bruhat**, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Nous conservons les hypothèses et notations des n°s 1 et 2 de notre Note précédente (¹). Nous supposerons désormais qu'il n'existe dans G qu'un nombre *fini* de doubles classes mod Γ. Pour chaque double classe $P = \Gamma x \Gamma$, il existe alors un ouvert Ω de G, réunion de doubles classes, tel que P soit une sous-variété fermée de Ω. Soit $\mathcal{T}$ l'espace des distributions sur Ω, de support contenu dans P et vérifiant dans Ω la condition (A) de (¹). *Le nombre d'entrelacement* $I(U^\alpha, U^\beta)$ (²) *est au plus égal à la somme des dimensions des différents espaces* $\mathcal{T}$.

L'espace $\mathcal{T}$ est isomorphe à l'espace $\mathcal{V}$ des distributions sur $\Omega' = \Omega x^{-1}$, de support contenu dans $V = P x^{-1}$ et vérifiant :

$$(A') \qquad dT(\xi z \eta^{-1}) = \overline{\lambda(\xi)}\, \mu(x^{-1} \eta x)\, dT(z)$$

pour tout $\xi \in \Gamma$, $\eta \in \Gamma_1 = x \Gamma x^{-1}$. Soit $\Gamma_x = \Gamma \cap \Gamma_1$ et $\tilde{\Gamma}_x$ le sous-groupe de $\Gamma \times \Gamma_1$ formé des éléments (ξ, ξ) avec $\xi \in \Gamma_x$. L'application $(\xi, \eta) \to \xi^{-1} \eta$ applique $\Gamma \times \Gamma_1$ sur V et V est ainsi isomorphe comme variété à l'espace homogène à droite $(\Gamma \times \Gamma_1)/\tilde{\Gamma}_x$.

(¹) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1478.

(²) i. e. la dimension de l'espace des opérateurs d'entrelacement.

2. Soit W un voisinage ouvert suffisamment petit de l'unité e de G. Soient $D'_1, D'_2, \ldots, D'_p, D_1, D_2, \ldots, D_q, p+q$ champs de vecteurs analytiques dans W, formant en tout point de W une base de l'espace vectoriel tangent à G, les D'_i formant une base de l'espace tangent à V en tout point de $V \cap W$. On peut alors ([3]) mettre dans W toute distribution $T \in \mathcal{V}$ sous la forme

$$T = \sum_{|l| \leq r} (-1)^{|l|} D^l T_l, \tag{1}$$

la somme étant étendue à toutes les dérivations transversales à V,

$$D^l = D_1^{l_1} D_2^{l_2} \ldots D_q^{l_q}, \qquad \text{avec} \quad |l| = l_1 + l_2 + \ldots + l_q \leq r,$$

ordre transversal de T dans W et les T_l étant des extensions à W de distributions définies sur $V \cap W$. D'autre part, pour ξ, η, z assez voisins de e, la translation $z \to \xi^{-1} z \eta$ définit une tranformation sur les dérivations D^l,

$$D^l[f(\xi^{-1} z \eta)] = \sum_{|m| \leq |l|} \sum_{|n| \leq |l| - |m|} v^l_{m,n}(\xi^{-1} z \eta; \xi, \eta)(D'^n D^m f)(\xi^{-1} z \eta). \tag{2}$$

En comparant (A′), (1) et (2) on obtient

$$\overline{\lambda(\xi)} \mu(x^{-1} \eta x)\, dT_m(z) = \sum_{|m| \leq |l| \leq r} \sum_{|n| \leq |l| - |m|} (-1)^{|n|} d\Big[D'^n\Big(v^l_{m,n}(z; \xi, \eta) T_l(\xi z \eta^{-1})\Big)\Big].$$

D'où pour $|m| = r$,

$$dT_m(\xi^{-1} z \eta) = \overline{\lambda(\xi^{-1})} \mu(x^{-1} \eta^{-1} x) \sum_{|l| = r} v^l_{m,0}(\xi^{-1} z \eta; \xi, \eta)\, dT_l(z).$$

D'autre part : soit H un groupe de Lie, h un sous-groupe fermé, e l'élément neutre, $x \to \dot{x}$ l'application canonique de H sur l'espace homogène à droite H/h. Soit U (resp. U′) un voisinage ouvert de $\dot{e}$ (resp. e) dans H/h (resp. h).

LEMME. — *Soit* $\vec{T}$ *une distribution non nulle sur* U, *à valeurs dans un espace vectoriel de dimension finie* E *et soit* $M(\dot{x}, y)$ *une fonction indéfiniment différentiable sur* $U \times U'$, *à valeurs dans l'espace des opérateurs de* E, *telles que l'on ait pour* $\dot{x}$ (*resp.* y) *suffisamment voisin de* $\dot{e}$ (*resp.* e),

$$d\vec{T}(\dot{\widehat{xy}}) = M(\dot{x}, y)\, d\vec{T}(\dot{x}). \tag{3}$$

il existe un élément $\vec{u} \neq 0$ *dans* E *tel que* ([4])

$$M(\dot{e}, \xi)\vec{u} = \frac{\rho_h(\xi)}{\rho_H(\xi)} \vec{u}$$

pour tout $\xi \in h$ *suffisamment voisin de* e ([5]).

([3]) L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, I, p. 101 ; Hermann, 1950, Paris.

([4]) Nous notons $\rho_H(x)$ le facteur constant par lequel est multipliée une mesure de Haar à droite sur le groupe H quand on la translate à gauche par un élément x de H.

([5]) On montre également que, si $\dot{x} \to k(\dot{x})$ est une section indéfiniment différentiable

Or, on peut considérer les T_l pour $|l| = r$ comme une distribution $\vec{T}$ sur un voisinage de $\dot{e}$ dans $(\Gamma \times \Gamma_1)/\tilde{\Gamma}_x$ identifié à V, à valeurs dans l'espace vectoriel F_r à $\binom{q+r-1}{r}$ dimensions : $\vec{T}$ vérifie alors (3) en prenant $H = \Gamma \times \Gamma_1$, $h = \tilde{\Gamma}_x$ et $M =$ l'opérateur de matrice $\left(\overline{\lambda(\xi^{-1})}\,\mu(x^{-1}\eta^{-1}x)\varphi^l_{m,0}(\xi^{-1}z\eta;\, \xi, \eta)\right)$ dans F_r : on déduit du Lemme que s'il existe dans $\mathcal{V}$ un élément d'ordre transversal exactement r, il existe dans F_r un élément $\vec{u} = (u^l) \neq 0$ avec, pour tout $\xi \in \Gamma_x$, $\alpha(\xi)\overline{\beta(x^{-1}\xi x)}\vec{u} = V_r(\xi)\vec{u}$, $V_r(\xi)$ étant l'opérateur de matrice

$$\left((\rho(\xi)\rho(x^{-1}\xi x))^{\frac{1}{2}} \rho_{\Gamma_x}(\xi)^{-1} \varphi^l_{m,0}(e;\, \xi, \xi)\right).$$

Autrement dit, *si la représentation* $\alpha(\xi)\overline{\beta(x^{-1}\xi x)}$ *de* Γ_x *n'est contenue pour aucun* $r \geq 0$ *dans la représentation* $V_r(\xi)$ *de* Γ_x *dans* F_r, *l'espace* $\mathcal{V}$ *est réduit à* $\{0\}$.

THÉORÈME 1. — *Si pour tout* $x \in G$ *et tout entier* $r \geq 0$, *la représentation* $\alpha(\xi)\overline{\beta(x^{-1}\xi x)}$ *de* $\Gamma_x = \Gamma \cap (x\Gamma x^{-1})$ *n'est pas contenue dans la représentation* $V_r(\xi)$ *de* Γ_x *dans* F_r, *alors* $I(U^\alpha, U^\beta) = 0$.

THÉORÈME 2. — *Si pour tout* x *de* G *n'appartenant pas à* Γ, *et tout* $r \geq 0$, *la représentation* $\alpha(\xi)\overline{\alpha(x^{-1}\xi x)}$ *n'est pas contenue dans la représentation* $V_r(\xi)$ *de* Γ_x, *la représentation induite* U^α *de* G *est irréductible.*

Les raisonnements précédents montrent en effet que si T est associée à un opérateur d'entrelacement de U^α avec elle-même, le support de T est contenu dans Γ. Les propriétés de *continuité* de T entraînent alors (parce que Γ est un *sous-groupe*) que T est l'extension à G d'une distribution sur Γ vérifiant $dT(\xi_0\xi) = \overline{\lambda(\xi_0)}\,dT(\xi)$. On montre alors facilement que T est bien déterminée à un facteur constant près, donc que $I(U^\alpha, U^\alpha) = 1$.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Épreuve économique permettant de choisir entre deux hypothèses.* Note (*) de M. **MAURICE DUMAS**, présentée par M. Émile Borel.

Nous avons indiqué dans une Note récente [1] sur quelles bases théoriques il était possible d'organiser une épreuve devant permettre de choisir entre deux hypothèses, dans des conditions particulièrement économiques du point de vue du nombre des essais nécessaires, en moyenne, pour qu'une décision puisse

---

de H fibré par h au-dessus de U (section qui existe toujours si U est assez petit) et si $d\dot{x}$ est la mesure quasi-invariante sur U associée à cette section (*cf.* G. W. MACKEY, *Ann. Math.*, 55, 1952, p. 101), on a $d\vec{T}(\dot{x}) = M^{-1}(\dot{x}, k(\dot{x})^{-1})\vec{u}\,d\dot{x}$.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1628.

être prise; il s'agit en l'occurrence d'une épreuve séquentielle obtenue en généralisant la théorie de Wald au cas des épreuves pouvant être dites exhaustives en ce sens que les prélèvements tendent à épuiser le lot soumis à l'épreuve.

L'application de la règle proposée soulève une difficulté pratique, à savoir celle de la détermination des lignes d'acceptation (ligne A) et d'élimination (ligne E) dans le plan des x (nombre des noirs) et des y (nombre des blancs). Il nous est apparu que cette difficulté pouvait être, en fait, négligée, grâce au raisonnement qui suit. Nous rappelons les notations : l'hypothèse H_i ($i = 1$ ou 2) est caractérisée par u_i blancs dans le lot d'effectif U; les risques jugés tolérables sont :

(1) Probabilité d'éliminer H_1 quand H_1 est vraie $\leqq \alpha$.

(2) Probabilité d'accepter H_2 quand H_2 est vraie $\leqq \beta$.

On obtient les points de la ligne A en cherchant par tâtonnement les valeurs entières de x et de y pour lesquelles les quantités suivantes encadrent $1/\beta$; pour E, ces mêmes quantités doivent encadrer α :

$$\frac{C_{x+y}^{x}\, C_{U-x-y}^{u_1-y}}{C_U^{u_1}}\;\frac{C_U^{u_2}}{C_{x+y}^{x}\, C_{U-x-y}^{u_2-y}} = \frac{u_1\,!\,(U-u_1)\,!}{u_2\,!\,(U-u_2)\,!}\;\frac{(u_2-y)\,!\,(U-u_2-x)\,!}{(u_1-y)\,!\,(U-u_1-x)\,!}.$$

Pour une première approximation des lignes A et E, on peut écrire :

$$\beta\lambda_A^{u_2-u_1} = \frac{\lambda_E^{u_2-u_1}}{\alpha} = \frac{u_2\,!\,(U-u_2)!}{u_1\,!\,(U-u_1)\,!} \simeq \left(\frac{u_2 - \dfrac{u_2-u_1-1}{2}}{U-u_1-\dfrac{u_2-u_1-1}{2}}\right)^{u_2-u_1} = \left[\frac{\dfrac{u_1+u_2+1}{2}}{U-\dfrac{u_1+u_2-1}{2}}\right]^{u_2-u_1}$$

$$\frac{(u_2-y)\,!}{(u_1-y)\,!}\,\frac{(U-u_2-x)\,!}{(U-u_1-x)\,!} \simeq \left(\frac{\dfrac{u_1+u_2+1}{2}-y}{U-\dfrac{u_1+u_2-1}{2}-x}\right)^{u_2-u_1}.$$

Ainsi A et E sont respectivement voisines des droites :

$$y_A = \lambda_A x_A + \frac{u_1+u_2+1}{2} - \lambda_A\left[U - \frac{u_1+u_2-1}{2}\right],$$

$$y_E = \lambda_E x_E + \frac{u_1+u_2+1}{2} - \lambda_E\left[U - \frac{u_1+u_2-1}{2}\right].$$

Ces deux droites se rencontrent au point de coordonnées

$$x = U - \frac{u_1+u_2-1}{2}, \qquad y = \frac{u_1+u_2+1}{2}.$$

Exemple :

$$U = 15, \qquad u_1 = 3, \qquad u_2 = 6, \qquad \alpha = \beta = 0,10.$$

$$f_1 = 10, \qquad g_1 = 0,10.$$

$$\lambda_A^3 = \frac{10}{11} = 0,969^3, \qquad \lambda_E^3 = \frac{0,10}{11} = 0,209^3.$$

$$y_A = 0,969\, x_A - 5,669, \qquad y_E = 0,209\, x_E + 2,701.$$

Ces deux droites attirent l'attention sur les points suivants :

	Ligne A.				Ligne E.	
x	6	7	8	9	0	1
y	0	1	2	3	3	3

Le calcul des rapports de vraisemblance en tous les points du plan des x, y, confirme que les points notés font partie des lignes A et E, mais conduit en outre à ajouter à la droite E le point $x=2$, $y=3$.

La théorie de Wald (non exhaustive) appliquée aux données correspondantes, soit :

$$p_1=0,20, \qquad p_2=0,40, \qquad \alpha=\beta=0,10$$

conduit aux droites :

$$y_A=0,415\,x_A-3,15, \qquad y_E=0,415\,x_E+3,15$$

nettement moins avantageuses du point de vue économique que celles auxquelles conduit la théorie exhaustive exposée plus haut, étant donné qu'elles sont extérieures aux parties utiles de ces dernières, du fait à la fois des positions relatives de leurs points de rencontre avec les axes de coordonnées et de leurs pentes respectives.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Problèmes de dépouillements.* Note de M. **Pierre Dufresne**, présentée par M. Émile Borel.

Le résultat final d'un scrutin est supposé connu ; il s'agit de calculer la probabilité pour que pendant toute la durée du dépouillement une condition déterminée (ou un ensemble de conditions déterminées) ait été constamment vérifiée.

Objets appartenant à deux familles seulement. — Dans la collection à dépouiller les nombres des objets appartenant aux familles A et B sont respectivement désignés par a et par b.

I. *La probabilité pour que durant tout le dépouillement le nombre d'objets sortis appartenant à la famille* A *ne soit jamais inférieur de plus de* $(m-1)$ *unités au nombre d'objets sortis appartenant à la famille* B *est égale à*

$$1-\frac{a!\,b!}{(a+m)!\,(b-m)!}.$$

On suppose $m>0$ et également $a>b-m$ (dans le cas contraire la probabilité serait nulle) et $b\geqq m$ (dans le cas contraire la probabilité serait égale à 1).

II. *La probabilité pour que durant tout le dépouillement les deux conditions suivantes soient simultanément réalisées :*

le nombre des objets sortis de la famille A *ne soit jamais inférieur de plus de* $(m-1)$ *unités au nombre des objets sortis de la famille* B.

et le nombre des objets sortis de la famille B *ne soit jamais inférieur de plus de* $(r-1)$ *unités au nombre d'objets sortis de la famille* A *est égale à :*

$$\frac{N}{\frac{(a+b)!}{a!\,b!}}, \qquad \text{avec} \quad N = \frac{(a+b)!}{a!\,b!} - S + T - U + V;$$

$$\begin{aligned} S = {} & \frac{(a+b)!}{(a+m)!\,(b-m)!} + \frac{(a+b)!}{(a+2m+r)!\,(b-2m-r)!} + \ldots \\ & + \frac{(a+b)!}{(a+km+[k-1]r)!\,(b-km-[k-1]r)!} + \ldots \\ & + \frac{(a+b)!}{(a+m+[s-1]r)!\,(b-sm-[s-1]r)!}. \end{aligned}$$

s étant le plus grand nombre entier ne rendant pas négative la différence $b-sm-[s-1]r$.

$$\begin{aligned} T = {} & \frac{(a+b)!}{(a+m+r)!\,(b-m-r)!} + \frac{(a+b)!}{(a+2m+2r)!\,(b-2m-2r)!} + \ldots \\ & + \frac{(a+b)!}{(a+km+kr)!\,(b-km-kr)!} + \ldots + \frac{(a+b)!}{(a+tm+tr)!\,(b-tm-tr)!}. \end{aligned}$$

t étant le plus grand nombre entier ne rendant pas négative la différence $b-tm-tr$.

$$\begin{aligned} U = {} & \frac{(a+b)!}{(a-r)!\,(b+r)!} + \frac{(a+b)!}{(a-2r-m)!\,(b+2r+m)!} + \ldots \\ & + \frac{(a+b)!}{(a-kr-[k-1]m)!\,(b+kr+[k-1]m)!} + \ldots \\ & + \frac{(a+b)!}{(a-ur-[u-1]m)!\,(b+ur+(u-1]m)!}. \end{aligned}$$

u étant le plus grand nombre entier ne rendant pas négative la différence $a-ur-[u-1]m$

$$\begin{aligned} V = {} & \frac{(a+b)!}{(a-r-m)!\,(b+r+m)!} + \frac{(a+b)!}{(a-2r-2m)!\,(b+2r+2m)!} + \ldots \\ & + \frac{(a+b)!}{(a-kr-km)!\,(b+kr+km)!} + \ldots + \frac{(a+b)!}{(a-vr-vm)!\,(b+vr+vm)!}. \end{aligned}$$

v étant le plus grand nombre entier ne rendant pas négative la différence $a-vr-vm$.

On suppose $m > 0$, $r > 0$, $a > b-m$ (dans le cas contraire la probabilité serait nulle) et $b > a-r$ (dans le cas contraire la probabilité serait nulle)

Objets appartenant à un nombre quelconque de familles. — Dans la collection à dépouiller les nombres des objets appartenant aux familles A, B, C, ..., N sont désignés respectivement par a, b, c, ..., n.

III. *La probabilité pour que, durant tout le dépouillement, le nombre des objets sortis de la famille* A *soit constamment supérieur à celui des objets sortis de la famille* B, *le nombre des objets sortis de la famille* B *constamment supérieur à*

celui des objets sortis de la famille C, ..., *le nombre des objets sortis de la famille* M *constamment supérieur à celui des objets sortis de la famille* N *est égale à :*

$$\frac{a-b}{a+b}\,\frac{a-c}{a+c}\,\frac{a-d}{a+d}\cdots\frac{a-m}{a+m}\,\frac{a-n}{a+n}\,\frac{b-c}{b+c}\,\frac{b+d}{b+d}\cdots\frac{b-m}{b+m}\,\frac{b-n}{b+n}\,\frac{c-d}{c+d}\cdots\frac{c-n}{c+n}\cdots\frac{m-n}{m+n}.$$

On suppose $a > b > c > d > \ldots > m > n$ (dans le cas contraire la probabilité serait nulle).

IV. *La probabilité pour que durant tout le dépouillement le nombre des objets sortis de la famille* A *ne soit jamais inférieur à celui des objets sortis de la famille* B, *le nombre des objets sortis de la famille* B *jamais inférieur à celui des objets sortis de la famille* C..., *le nombre des objets sortis de la famille* M *jamais inférieur à celui des objets sortis de la famille* N *est égale à*

$$\frac{a+1-b}{a+1}\,\frac{a+2-c}{a+2}\cdots\frac{a+(n_1-1)-n}{a+(n_1-1)}\,\frac{b+1-c}{b+1}\,\frac{b+2-d}{b+2}\cdots\frac{b+(n_1-2)-n}{b+(n_1-2)}$$
$$\frac{c+1-d}{c+1}\,\frac{c+2-e}{c+2}\cdots\frac{c+(n_1-c_1)-n}{c+(n_1-c_1)}\cdots\frac{m+1-n}{m+1}.$$

$a_1, b_1, c_1, \ldots, m_1, n_1$ *désignent dans cette formule les rangs respectifs des familles* A, B, C, ..., M, N *si elles étaient classées d'après les nombres d'objets sortis à tout moment du dépouillement conformément aux conditions imposées donc* $a_1 = 1$, $b_1 = 2$, $c_1 = 3$, ...

On suppose $a > b - 1 > c - 2 > \ldots > m - m_1 > n - n_1$ (dans le cas contraire la probabilité serait nulle).

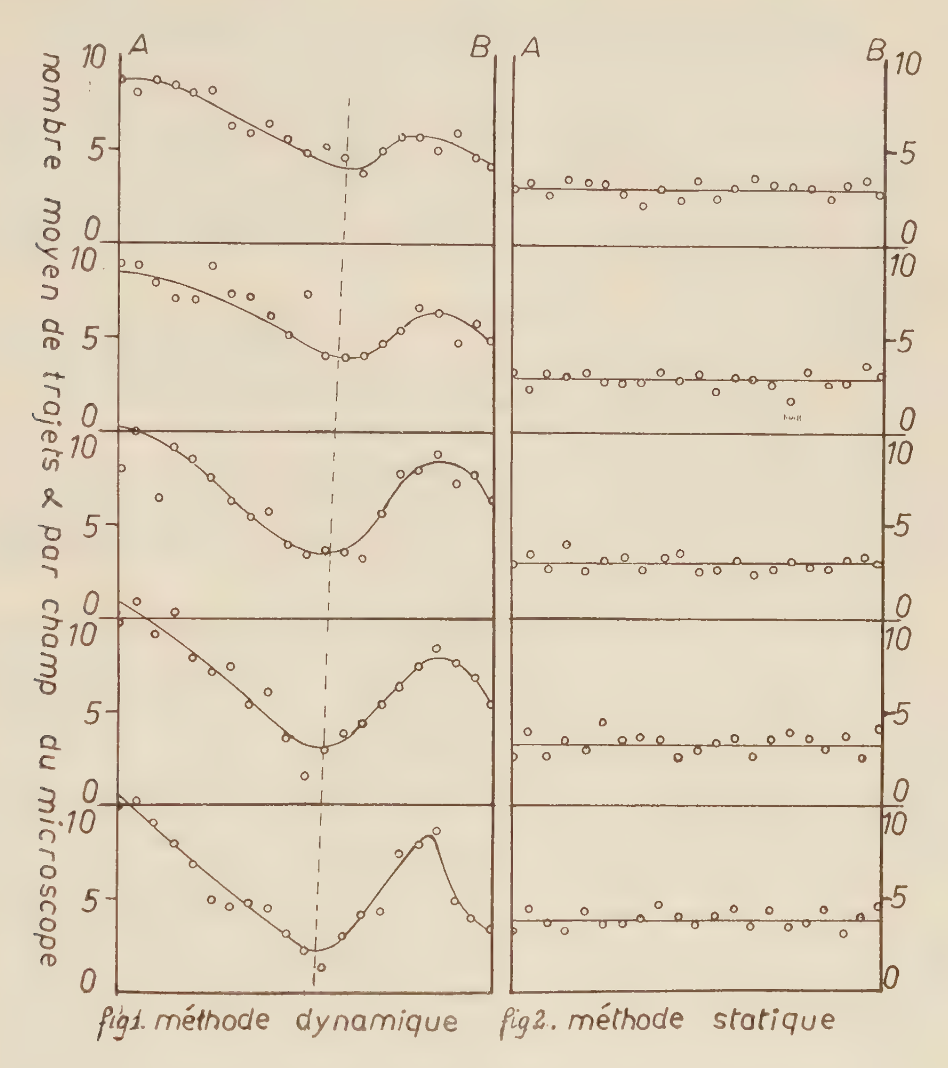
MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Application de la radioactivité à la Mécanique des Fluides expérimentale.* Note (*) de Mme **Arlette Hée** et M. **Paul Keller**, présentée par M. Joseph Pérès.

Origine du travail. — Au cours d'un travail [1] sur la radioactivité du ^{40}K, nous avons cherché à obtenir des dépôts de Ra (E + F) aussi réguliers que possible sur des lames de nickel. Ces sources radioactives sont préparées par la méthode des dépôts spontanés basée sur les propriétés électrochimiques du nickel, du RaE et du RaF en solution aqueuse. Les lames de nickel de 6 × 2 × 1/100 cm, dont une face est protégée par de l'araldite, sont placées dans des tubes cylindriques de diamètre légèrement supérieur à 2 cm et renfermant la solution de Ra (E + F). Les lames activées sont alors posées, pendant des temps connus, sur des plaques

(*) Séance du 21 décembre 1953.

[1] *Remarques sur la constante de désintégration* β *du* ^{40}K. Note déposée le 30 octobre 1953, à paraître dans les *Annales de Géophysique*, Paris.

photographiques Ilford, qui inscrivent les rayons α émis par la désintégration des atomes de RaF. L'étude de la répartition des rayons α dévoile la répartition des atomes Ra (E + F) au cours du dépôt spontané sur la lame de nickel.



ASPECT HYDRODYNAMIQUE DU PHÉNOMÈNE. — Deux méthodes expérimentales peuvent être utilisées pour obtenir les dépôts actifs.

1° *Méthode dynamique.* — En chimie nucléaire, en vue de favoriser le dépôt, on a l'habitude de faire tourner, dans la région centrale du tube, les lames de nickel autour de leur axe longitudinal médian.

On peut alors admettre que le nombre d'atomes actifs déposés par unité de surface dépend de la quantité de fluide qui, au cours du temps, entre en contact avec la surface de la lame, c'est-à-dire que le nombre d'atomes déposés est fonction de la vitesse locale du fluide.

Les courbes de la figure 1, relatives à une des sources que nous avons étudiées, montrent l'existence d'un minimum situé approximativement au centre des plaques. Ceci s'explique puisque, près de l'axe de rotation, la vitesse du fluide par rapport à la lame est minimum. Ces minimums se trouvent sensiblement sur une droite inclinée qui représente sans doute l'axe de rotation mal centré par rapport à la lame.

Ces courbes mettent aussi en évidence, par leur asymétrie, le bord d'attaque A et le bord de fuite B relatifs à la face activée. En A, la vitesse du fluide est plus grande et le nombre d'atomes déposés y est aussi plus élevé qu'en B. On constate également une légère variation longitudinale traduite par la croissance du rapport maximum-minimum des atomes désintégrés de RaF.

2° *Méthode statique.* — On a obtenu des dépôts réguliers d'atomes en plongeant les lames dans la solution, le temps d'immersion, sans mouvement, étant adapté à la concentration de la solution en ions Ra (E + F). Les courbes de la figure 2 relatives à une des sources préparées dans ces conditions, représentent les variations dans le sens transversal. Elles ne traduisent que les fluctuations radioactives. Les variations, dans le sens longitudinal, ne sont appréciables que dans le cas des concentrations fortes pour lesquelles le temps d'immersion est faible (1 mn).

CONCLUSION. — Ainsi, un dépôt spontané de radioélément peut mettre en évidence l'existence des courants qui s'établissent dans un fluide au contact immédiat d'un obstacle en mouvement. L'étude de nos diverses sources a montré toute la finesse d'analyse de la répartition des atomes. Pour une étude quantitative complète, il faudrait déterminer la vitesse de rotation de la lame, sa section, son profil et étudier l'effet d'interaction du récipient. Divers dispositifs de lames sur lesquelles se feront les dépôts peuvent être imaginés aisément à ce sujet. Rappelons que M. Louis Sackmann, pour des études portant directement sur la mécanique des fluides, avait mis au point des procédés d'investigation des courants locaux sur des obstacles, en faisant appel, non pas à des phénomènes chimico-radioactifs, mais à des phénomènes chimiques ordinaires [2].

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur une équation vectorielle intégrale dans un espace de Hilbert abstrait.* Note (*) de M. **ROLAND GUY**, présentée par M. Louis de Broglie.

On examine, en utilisant la théorie spectrale des opérateurs hermitiens, l'existence des solutions de l'équation (V) ci-dessous et l'on étend des résultats acquis antérieurement [1] au cas où les opérateurs $\mathcal{F}(t, \tau)$ ne sont pas bornés.

(2) L. SACKMANN, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 1313 et **199**, 1934, p. 1018.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) R. GUY, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 288; **235**, 1952, p. 1194.

1. Soit l'équation vectorielle intégrale :

$$(\mathrm{V}) \qquad x(t) = x^0(t) + \int_{t_0}^{t} \mathcal{F}(t, \tau)\, x(\tau)\, d\tau,$$

où $x(t)$, $x^0(t)$ sont des fonctions vectorielles de la variable scalaire t à valeurs dans l'espace abstrait de Hilbert $(\mathfrak{h})$ et $\mathcal{F}(t, \tau)$ une famille d'opérateurs de $(\mathfrak{h})$ dépendant de deux paramètres.

Premier cas. — Nous supposerons :

a. que $\mathcal{F}(t, \tau)$ est une application de $\mathrm{S} \times \mathrm{S}$ [S intervalle (t_0, t_1) de variation de t et τ] dans l'ensemble $\mathrm{E}(\mathfrak{h})$ des endomorphismes hermitiens de $(\mathfrak{h})$;

b. que $\mathcal{F}(t, \tau)\, x^0(\tau)$ est intégrable au sens de Bochner [2] par rapport à t et τ dans S.

En utilisant la théorie spectrale des opérateurs de $(\mathfrak{h})$, on peut écrire l'approximation d'ordre n :

$$x^{(n)}(t) = \int_{t_0}^{t} \int_{m(t, \tau_n)}^{\mathrm{M}(t, \tau_n)} \lambda(t, \tau_n)\, d[\mathrm{E}_{\lambda(t, \tau_n)}\, x^{(n-1)}(\tau_n)]\, d\tau_n,$$

où $\{\mathrm{E}_{\lambda(t, \tau_n)}\}$ est une famille de projecteurs, dépendant du paramètre réel λ, fonction de t et τ_n et $m(t, \tau_n)$, $\mathrm{M}(t, \tau_n)$ les bornes inférieures et supérieures de la famille $\mathcal{F}(t, \tau_n)$. On montre alors que

$$\mathrm{S}_n(t) = \sum_{j=0}^{n} x^{(j)}(t)$$

tend vers une limite forte

$$\mathrm{S}(t) = \sum_{j=0}^{\infty} x^{(j)}(t).$$

Il est possible de poser pour simplifier $m(t, \tau) = -\mathrm{M}(t, \tau)$. Comme $\mathrm{M}(t, \tau)$ est une fonction bornée de t, τ, il est possible de trouver un nombre $\mathrm{N} \leqq \max \mathrm{M}(t, \tau)$ sur (t_0, t_1). D'autre part, on sait que

$$\| \mathcal{F} x \|^2 = \int_{-\mathrm{M}}^{+\mathrm{M}} \lambda^2\, d \| \mathrm{E}_\lambda x \|^2$$

et que $-\mathrm{M} \leqq \lambda \leqq \mathrm{M}$; il vient alors successivement par un théorème de Bochner [2] et en supposant $\| x^0(t) \| = 1$

$$\| x^0(t) \|^2 = 1,$$

$$\| x^1(t) \|^2 \leqq \int_{t_0}^{t} \int_{-\mathrm{M}(t, \tau_1)}^{+\mathrm{M}(t, \tau_1)} \lambda^2(t, \tau_1)\, d \| \mathrm{E}_{\lambda(t, \tau_1)}\, x^0(\tau_1) \|^2\, d\tau_1$$

$$\leqq \int_{t_0}^{t} \mathrm{M}^2(t, \tau_1) \int_{-\mathrm{M}(t, \tau_1)}^{+\mathrm{M}(t, \tau_1)} d \| \mathrm{E}_{\lambda(t, \tau_1)}\, x^0(\tau_1) \|^2\, d\tau_1$$

$$\leqq \int_{t_0}^{t} \mathrm{M}^2(t, \tau_1)\, \| x^0(\tau_1) \|^2\, d\tau_1 \leqq \mathrm{N}^2(t - t_0).$$

---

(2) E. Hille, *Functional Analysis and Semi-Groups*, New-York, 1948, p. 42.

Par la même série d'inégalités, on parvient à

$$\| x^{(n)} \|^2 \leq N^{2n} \frac{(t-t_0)^n}{n\,!}.$$

2. *Deuxième cas.* — Soient les conditions, plus larges que dans le cas I :

a. la famille $\mathcal{F}(t, \tau)$ est linéaire et autoadjointe, à contre-domaine $\Delta_{\mathcal{F}(t,\tau)}$ intérieur au domaine de définition $\mathcal{D}_{\mathcal{F}(t,\tau)}$ de $\mathcal{F}(t, \tau)$;

b. les $x(t) \in \mathcal{D}_{\mathcal{F}(t,\tau)}$ sont de carré intégrable au sens de Bochner;

c. l'ensemble des nombres finis (au moins pour n fini)

$$R_n = \max_{t_0 \leq t, \tau \leq t_1} \sum_{j_n=-\infty}^{+\infty} \| F_{j_n}(t, \tau_n) P_{\mathcal{L}_{j_n}(t,\tau_n)} x^{(n-1)}(\tau_n) \|^2$$

est borné par un nombre fixe R indépendant de $n[x^{(n)}(\tau_n)$ itéré d'ordre $n]$.

Il est alors possible de montrer, en s'appuyant sur des théorèmes de F. Riesz [3] que les S_n tendent encore vers une limite forte S. D'après l'un des théorèmes invoqués ci-dessus, on peut écrire :

$$x^{(n)}(t) = \int_{\lambda_0}^{t} \sum_{j_n=-\infty}^{+\infty} F_{j_n}(t, \tau_n) P_{\mathcal{L}_{j_n}(t,\tau_n)} x^{(n-1)}(\tau_n)\, d\tau_n,$$

où 1° $\{ F_{j_n}(t, \tau_n)$ est une famille d'opérateurs bornés, réduction de $\mathcal{F}(t, \tau)$ sur les sous-espaces orthogonaux $\mathcal{L}_{j_n}(t, \tau_n)$ déterminant $(\mathfrak{h})$ tout entier, la décomposition étant obtenue au moyen de la famille spectrale $G_{\lambda(t,\tau_n)}$ de la famille d'opérateurs bornés $B = (I + \mathcal{F}^2)^{-1}$, 2° $P_{\mathcal{L}_{j_n}(t,\tau_n)} x^{(n-1)}(\tau_n)$ est la projection de $x^{(n-1)}(\tau_n)$ sur $\mathcal{L}_{j_n(t,\tau_n)}$ par le projecteur $P_{\mathcal{L}_{j_n}(t,\tau_n)}$. La somme $\sum_{-\infty}^{+\infty} F_{j_n} P_{\mathcal{L}_{j_n}} x^{(n)}$ est fortement convergente pour $x^{(n)}(\tau_n) \in \mathcal{D}_{\mathcal{F}(t,\tau_n)}$, alors

$$\| x^{(1)}(t) \|^2 \leq \int_{t_0}^{t} \sum_{j_1=-\infty}^{+\infty} \| F_{j_1}(t, \tau_1) P_{\mathcal{L}_{j_1}(t,\tau_1)} x^0(\tau_1) \| \, d\tau_1 \leq R_1 \int_{t_0}^{t} d\tau_1 = R_1(t - t_0),$$

$$\| x^{(2)}(t) \|^2 \leq \int_{t_0}^{t} \left\| \sum_{j_2=-\infty}^{+\infty} F_{j_2}(t, \tau_2) P_{\mathcal{L}_{j_2}(t,\tau_2)} x^{(1)}(\tau_2) \right\|^2 d\tau_2$$

$$\| x^{(2)}(t) \|^2 \leq \int_{t_0}^{t} \sum_{j_2=-\infty}^{+\infty} \| F_{j_2}(t, \tau_2) P_{\mathcal{L}_{j_2}(t,\tau_2)} x^{(1)}(\tau_2) \|^2 \, \| x^{(1)}(\tau_2) \|^2 \, d\tau_2,$$

la dernière intégrale existant parce que l'on a $\sum_{j_2=-\infty}^{+\infty} \| F_{j_2} P_{\mathcal{L}_{j_2}} x^{(1)}(\tau_2) \|^2 \leq R_2^2$ et que $\| x^{(1)}(\tau_2) \|^2$ est sommable, alors

$$\| x^{(2)}(t) \|^2 \leq R_2^2 R_1^2 \int_{t_0}^{t} (\tau_2 - t_0)\, d\tau_2 = R_2^2 R_1^2 \frac{(t-t_0)^2}{2\,!}.$$

(3) F. Riesz et B. Sz. Nagy, *Leçons d'Analyse Fonctionnelle*, Budapest, 1952, p. 271 et suiv.

Comme $R_1^2, R_n^2, \ldots, R_2^2, \ldots, \leqq N^2$, il vient finalement

$$\| x^{(n)}(t) \|^2 \leqq N^{2n} \frac{(t-t_0)^n}{n!}.$$

Dans les deux cas, la démonstration de convergence s'achève au moyen du critère de convergence forte et $S = X = \sum_{j=0}^{\infty} X^{(j)}$ est bien solution de (V).

RELATIVITÉ. — *Sur les pseudo-paradoxes de la relativité restreinte.* Note de M. **René Dugas**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons déjà proposé de considérer comme des *pseudo-paradoxes* à l'égard de la relativité restreinte les exemples, tel celui du voyageur interstellaire revenant sur la Terre, qui de toute évidence débordent le cadre de cette théorie. Quant aux paradoxes que l'on recherche à l'intérieur du domaine de validité très strict de la relativité restreinte, nous avons soutenu, conformément à l'avis de M. Chazy et contrairement à l'opinion d'Eddington qui y voyait d'utiles illustrations de la théorie, qu'ils s'évanouissent par symétrie, ou si l'on veut par réciprocité, entre deux repères galiléens en relative translation rectiligne et uniforme [1].

A ce propos, M. A. Grünbaum a bien voulu nous communiquer un Mémoire intitulé *The Clock Paradox in the Special Theory of Relativity*, non encore publié à notre connaissance, où, revenant sur un travail de Mc Crea [2], il reprend cette question des paradoxes, sur l'exemple suivant.

A l'origine A d'un repère S est fixée une horloge H_1. Une horloge H_2 est placée à l'origine O d'un repère S' en translation rectiligne et uniforme de vitesse v par rapport à S ; on synchronise H_1 et H_2 à l'instant initial où O passe au droit de A. Au moment où, *dans* S, l'horloge H_2 a franchi la distance d et est parvenue au point B, une horloge H_3, synchronisée avec H_2 à ce moment, revient vers A avec la vitesse $-v$ par rapport à S. On demande les indications respectives de H_1 et H_3 lors de l'arrivée de H_3 en A.

Vu de S, le calcul est très simple : H_1 marque le temps $2\,d/v$. Quant à H_3, synchronisée en B avec H_2, elle marque $(2\,d/v)\sqrt{1-\beta^2}$, où $\beta = v/c$.

Vues de S', les choses semblent un peu plus compliquées, mais reviennent au même. H_3 est animée par rapport à S' de la vitesse $-2v/(1+\beta^2)$ et se rapproche de A avec une célérité mesurée dans S' par $v(1-\beta^2)/(1+\beta^2)$. Le trajet $BA = d\sqrt{1-\beta^2}$ s'effectue ainsi, pour S', dans le temps $(d/v)(1+\beta^2)/\sqrt{1-\beta^2}$.

---

(1) *Histoire de la Mécanique*, édit. du Griffon, Neuchâtel et Dunod, Paris, 1950, p. 481-482.

(2) *Nature*, **167**, 1951, p. 680.

H_3 retarde sur les horloges de S' dans le trajet BA et marquera au total, à son arrivée en A :

$$\frac{d}{v}\sqrt{1-\beta^2}+\left(\frac{d}{v}\frac{1+\beta^2}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)\sqrt{1-\frac{4\beta^2}{(1+\beta^2)^2}}=\frac{2d}{v}\sqrt{1-\beta^2}.$$

Un raisonnement analogue montre que H_1 marquera, à l'arrivée de H_3 :

$$\left(\frac{d}{v}\sqrt{1-\beta^2}+\frac{d}{v}\frac{1+\beta^2}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)\sqrt{1-\beta^2}=\frac{2d}{v}.$$

Il ne s'agit pas en l'espèce du paradoxe du voyageur, car celui-ci ne saurait revenir au lieu de son premier passage sans échapper au domaine de validité de la relativité restreinte, mais d'un simple renseignement obtenu grâce à l'intervention d'un observateur à bord d'un *train croiseur*.

La symétrie entre S (sédentaire) et S′(voyageur) se traduit ici par leur accord sur le ralentissement de l'horloge H_3 (train croiseur) par rapport à l'horloge H_1 (gare).

J. le Roux, antirelativiste convaincu, faisait grief à la théorie de la relativité restreinte de comporter l'usage d'horloges magiques et de règles enchantées. Certes, Einstein lui-même, dans son Mémoire original de 1905 (§ 4), a suscité des chercheurs de paradoxes en parlant du ralentissement d'une horloge, consécutif à un trajet polygonal, ce qui l'a obligé à réfuter ces paradoxes ([3]). On conçoit que des esprits concrets veuillent illustrer la théorie par des comportements de règles et d'horloges. Mais le fond de la relativité restreinte n'est pas là ; et sa cohérence logique est assurée par l'existence du groupe de Lorentz G_c au même titre que celle de la relativité au sens de la Mécanique classique par l'existence du groupe de Galilée G_∞.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Particule plongée dans un champ donné : définition des fonctions et valeurs propres au moyen d'intégrales quadruples.* Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

On attribue une divergence au 4-courant et un rôle de source au champ donné au moyen d'un terme imaginaire additif à la masse propre. Normalisation, orthogonalité, etc. définies au moyen d'intégrales quadruples.

Afin d'une part d'obtenir la covariance relativiste du formalisme en échappant aux objections de M. L. de Broglie ([1]), d'autre part de rendre logiquement compte du rôle possible de source ou puits de particules pour le champ donné (émission-absorption de photons par les distributions électriques,

---

([3]) *Naturwissenschaften*, 6, 1918, p. 697.

([1]) *L'électron magnétique*, Paris, 1934, p. 301-307.

émission réversible d'électrons par désintégrations mésiques ou nucléaires, etc.) nous considérons comme complexe la masse propre réduite $k_0 = k_1 + i k_2$; une restriction évidente conviendra plus loin au champ photonique qui, essentiellement non chargé, ne peut émettre ou absorber par unités des particules chargées. Multipliant à gauche l'équation de la particule à spin par $\bar{\psi}$, à droite son adjointe par ψ, ajoutant et retranchant, il vient la divergence, maintenant non nulle, et réelle comme il le fallait, du 4-courant, où ne figure en aucun cas le champ imposé, et la trace du tenseur inertique, que nous écrivons dans le cas où le champ est du type 4-potentiel,

$$(1)\qquad i\partial_\lambda \bar{\psi} a^\lambda \psi = 2 k_2 \bar{\psi}\psi, \qquad \bar{\psi} a_\lambda [\partial^\lambda]\psi + i A_\lambda \bar{\psi} a^\lambda \psi = -2 k_1 \bar{\psi}\psi,$$
$$[\partial^\lambda] \equiv \underset{\rightarrow}{\partial^\lambda} - \underset{\leftarrow}{\partial^\lambda}, \qquad (\lambda, \mu, \nu, \rho = 1, 2, 3, 4);$$

un couplage analogue apparaît entre chaque paire des 2×5 équations de Franz-Kofink ([2]). $\bar{\psi}\psi$ qui, par (1_2), est une densité 4-dimensionnelle d'action ([3]) est aussi, par (1_1), une densité 4-dimensionnelle de source ou puits de particules; en rétablissant les facteurs physiques, on vérifie que le coefficient d'équivalence entre n_1 quanta d'action gagnés ou perdus et n_2 particules émises ou absorbées dans le 4-domaine $\delta\omega \equiv \delta u\, dt = dx_1\, dx_2\, dx_3\, dx_4/ic$ est donné par

$$k_1 n_2 = 4\pi k_2 n_1.$$

$\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ désignant deux hypersurfaces du genre espace d'éléments

$$ic\, \delta u_\lambda = [dx_\mu\, dx_\nu\, dx_\rho],$$

Ω le 4-domaine qu'elles enferment, on a

$$(3)\qquad i\iiint_{\mathcal{E}_2} \bar{\psi} a^\lambda \psi\, \delta u_\lambda - i\iiint_{\mathcal{E}_1} \bar{\psi} a^\lambda \psi\, \delta u_\lambda = 2 k_2 \iiiint_\Omega \bar{\psi}\psi\, \delta\omega,$$

l'intégrand du second membre n'étant pas défini en signe et ceux du premier membre ne l'étant pas non plus si le spin est supérieur à 1/2; de pareilles normes exigent une extension à la théorie des espaces de Hilbert et de Banach, d'ailleurs mineure en ce qu'elle n'intéresse que la variable discrète de spin; cette extension est analogue à celle qui fait passer d'une métrique euclidienne à une métrique pseudo-euclidienne. Si Ω est infini, et finie la norme de l'intégrale quadruple, k_2 sera infiniment petit, comme celui que Feynman ([4]) a introduit pour d'autres raisons; dans ce cas, la transformation de Fourier 4-dimensionnelle du ψ restera définie dans le domaine réel.

([2]) Pour une étude de ces équations, *voir* O. Costa de Beauregard, *J. Math. pures et appl.*, **22**, n° 2, 1943, p. 151-161.

([3]) L. de Broglie, *loc. cit.*, p. 224; O. Costa de Beauregard, *La théorie de la Relativité restreinte*, Paris, 1949, p. 97.

([4]) *Phys. Rev.*, **76**, 1949, p. 757.

Suivant la nature du problème physique, on normera dans (3) l'une des trois intégrales à ± 1 (à $\pm$N dans un problème non superquantifié à N particules); dès que le spin est supérieur à $1/2$, le double signe d'une intégrale triple est un moyen de distinguer les particules des antiparticules ([5]); cette double éventualité se combine, pour l'intégrale quadruple, avec celle de l'émission ou de l'absorption dans le 4-domaine Ω. (3) s'énonce : *la différence entre les probabilités de présence finale et initiale égale la probabilité d'émission ou d'absorption dans l'espace-temps intermédiaire;* comme on vient de le dire, une seule de ces trois probabilités est normée (ce qui implique que tous les cas possibles aient été dénombrés), et *formellement* elle est décomposée en somme algébrique de deux autres probabilités non normées, susceptibles de valeurs en module supérieures à 1 (et des deux signes).

Deux solutions ψ de l'équation d'ondes seront orthogonales au sens classique ou au nouveau sens 4-dimensionnel suivant que

$$(4)\qquad i\iiint_{\mathcal{E}} \psi_1 a^\lambda \psi_2\, \partial u_\lambda = 0, \qquad \iiiint_{\Omega} \psi_1 \psi_2\, \partial\omega = 0;$$

on s'assure par des exemples qu'il existe des systèmes complets de solutions ψ orthogonales à la fois sur une certaine $\mathcal{E}_1$ au sens classique et dans un Ω limité d'un côté par $\mathcal{E}_1$ au nouveau sens; alors, en vertu de (1_1) généralisée, ces systèmes seront aussi complets et orthogonaux sur l'autre frontière, $\mathcal{E}_2$, de Ω. En répétant des raisonnements bien connus, l'on montre que les opérateurs x^α et $i\partial^\alpha$ $(\alpha = 1, 2, 3)$ et $-ix^4$ et ∂^4 sont self-adjoints au nouveau sens 4-dimensionnel, avec des valeurs propres réelles et des fonctions propres orthogonales au nouveau sens. $\bar{\psi}\psi$ est la densité de probabilité de présence 4-dimensionnelle, en ce sens que $2ck_2\bar{\psi}\psi\,\partial\omega$ est la probabilité d'émission ou d'absorption d'une particule dans le volume ∂u pendant le temps dt. Le $\bar{\zeta}\zeta$ correspondant par la formule de Parseval est la densité attachée à chaque valeur du 4-vecteur d'impulsion-énergie k^λ (toutes les valeurs de k^λ figurent dans la représentation 4-dimensionnelle de Fourier du ψ s'il y a un champ).

Écrivons, en notations de Dirac, l'équation d'ondes et son adjointe suivant

$$(5)\qquad |D\psi\rangle = k_0\psi, \qquad \psi k_0^* = \langle\psi D|;$$

en vertu de (1_1), nous aurons, les produits scalaires s'entendant au nouveau sens 4-dimensionnel,

$$(6)\qquad \langle\psi|D\psi\rangle - \langle\psi D|\psi\rangle \simeq 0,$$

si Ω est fini k_2 étant infiniment petit, ou si $k_2 = 0$; l'opérateur D sera alors self-adjoint au nouveau sens, et la valeur réelle k_1 pourra être considérée comme

([5]) L. de Broglie, *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Paris, 1949, équ. (31), p. 131.

l'une de ses valeurs propres; des solutions ψ attachées à des valeurs différentes de k_1 seront orthogonales au nouveau sens, ce qui peut être utile pour l'étude de particules à plusieurs états de masse.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le problème de Milne pour une loi de diffusion simple de Rayleigh.* Note (*) de M. **Robert Mertens**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons récemment étendu une méthode de J. Yvon pour la résolution en $n^{\text{ième}}$ approximation du problème de la diffusion multiple de particules au cas où la diffusion simple est anisotrope ([1]). Nous voulons maintenant appliquer cette théorie au problème de Milne ($Q_0 = 0$, $\nu_l = \infty$) pour un milieu dans lequel la loi de diffusion simple est celle de Rayleigh,

$$(1) \qquad p(\cos\Theta) = \frac{1}{4\pi}\,\frac{3}{4}(1+\cos^2\Theta) = \frac{1}{4\pi}\left[P_0(\cos\Theta) + \frac{1}{2}P_2(\cos\Theta)\right],$$

c'est-à-dire que

$$(2) \qquad p_0 = 1, \qquad p_1 = 0, \qquad p_2 = 0,1, \qquad p_k = 0 \qquad (k > 2).$$

Nous avons calculé la solution $I_\pm(\nu, \mu)$ de l'équation intégrodifférentielle en troisième approximation. Dans le plan de séparation $z = 0 (\nu = 0)$ nous trouvons pour $\mu < 0$,

$$(3) \qquad \frac{1}{B_0^+} I_-(0, \mu) = 1,15070 - 0,54786\, P_1(2\mu + 1) - 0,01600\, P_2(2\mu + 1).$$

Substituons la solution $I_\pm(\nu, \mu)$ dans le second membre de la solution formelle de l'équation intégrodifférentielle de transfert, nous obtenons pour la solution itérée dans le plan $z = 0$,

$$(4) \qquad \frac{1}{B_0^+} I(0, -\mu) = \mu + 0,71160 + \frac{0,08384}{1 + 1,4744\,\mu}[-0,7300 + 0,1824\, P_2(\mu)] + \frac{0,12776}{1 + 7,4297\,\mu}[-0,5874 + 0,1468\, P_2(\mu)].$$

Dans la table nous comparons les solutions (3) et (4) avec la solution exacte de Chandrasekhar ([2]).

(*) Séance du 9 décembre 1953.

([1]) R. Mertens, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1753; 237, 1953, p. 1644. On trouvera dans la première de ces Notes la signification des symboles utilisés ici.

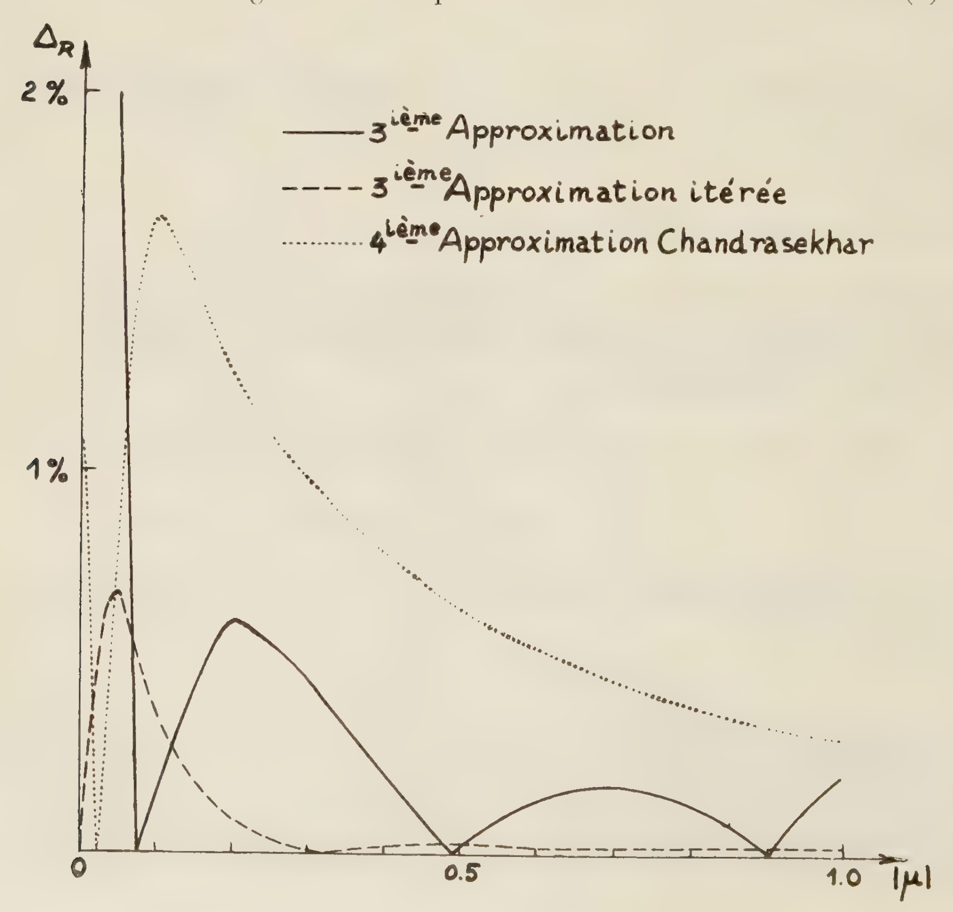
([2]) *Radiative Transfer* (Oxford, 1950), p. 135. Pour avoir une correspondance avec les notations employées dans la présente Note, il faut multiplier les résultats de Chandrasekhar par un facteur 4/3.

Nous avons également calculé l'erreur relative,

$$\Delta_R = \left| \frac{I(0, -\mu) - I_{ex}(0, -\mu)}{I_{ex}(0, -\mu)} \right|.$$

$\lvert\mu\rvert$.	$\frac{1}{B_0^+} I_{ex}(0, -\mu)$.	$\frac{1}{B_0^+} I_-(0, \mu)$ [formule (3)].	Δ_R (%).	$\frac{1}{B_0^+} I(0, -\mu)$ [formule (4)].	Δ_R (%).
0	0,5584	0,5868	5,12	0,5583	0,00
0,1	0,7062	0,7051	0,16	0,7035	0,37
0,2	0,8264	0,8213	0,61	0,8256	0,09
0,3	0,9400	0,9357	0,45	0,9399	0,01
0,4	1,0503	1,0482	0,20	1,0505	0,02
0,5	1,1586	1,1587	0,01	1,1589	0,03
0,6	1,2655	1,2673	0,14	1,2657	0,02
0,7	1,3715	1,3740	0,18	1,3719	0,02
0,8	1,4769	1,4788	0,13	1,4772	0,02
0,9	1,5817	1,5816	0,00	1,5820	0,02
1,0	1,6861	1,6826	0,21	1,6864	0,02

Nous remarquons que l'erreur se trouve fortement réduite par le processus d'itération. Dans la figure nous comparons l'erreur relative des formules (3) et (4)



avec l'erreur relative d'une solution en quatrième approximation, obtenue par Chandrasekhar [3] avec la méthode des ordonnées discrètes de Gauss; comme cette dernière méthode est équivalente à un développement de la fonction $I(\nu, \mu)$ en polynomes de Legendre $P_n(\mu)$ [4], nous voyons qu'un développement de $I(\nu, \mu)$ en polynomes $P_n(2\mu \pm 1)$, sur lequel la théorie employée dans les calculs de la présente Note est basée, donne des résultats se rapprochant beaucoup plus de la solution exacte.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Conséquences expérimentales de la théorie électro-neutrinienne.* Note de M. **Bernard Jouvet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Indication de la possibilité de création de paires d'électrons par les neutrinos, et existence d'une nouvelle particule stable de masse nulle, de spin 1, de charge nulle, qui n'est pas un photon.

Nous avons été amenés à postuler un couplage vectoriel entre les champs d'électron (E) et de neutrino (N) de masse m et α pour construire le photon [1], [2].

Si nous appelons « interaction primaire », l'interaction produite entre deux corpuscules par l'échange d'un seul quantum k, il existe dans cette théorie trois types d'interactions primaires, auxquelles correspondent trois noyaux d'interaction :

1. Interaction E — E : Le noyau $K^c(k^2)$. — On montre que ce noyau, généralisation du noyau K^c de [1], est équivalent, lorsque α tend vers zéro, et lorsqu'on néglige un terme qui n'a d'importance que pour l'invariance de jauge particulière à cette théorie, au noyau $[e^2/i(2\pi)^2]$. D'^c, correspondant à l'échange d'un photon de Maxwell portant tous les effets de polarisation du vide. De là résulte l'identité de cette théorie avec l'électromagnétisme de Maxwell, tant au point de vue du photon virtuel que du photon réel [3].

---

(3) *Astrophys. J.*, 100, 1944, p. 117 (table 2).

(4) *cf.* M. C. Wang et E. Guth, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 1103.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1642. La conclusion relative aux interactions E — N est erronée, car nous n'avions alors étudié que la région $k^2 \neq 0$. Il faut aussi changer les signes devant g^2, les conclusions restant les mêmes.

(2) Nous avons eu connaissance après avoir établi les bases de cette théorie d'une Note de M. Costa de Beauregard (*Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2215) qui explicite les équations des demi-photons sous une forme identique à nos équations des neutrinos. Le traitement de ces équations est cependant différent du nôtre, et le conduit à interpréter le deutrino comme étant un photon.

(3) *Voir* la discussion de M. Fierz de la fonction causale D^c; (*Helv. Phys. Acta*, 1951).

2. Interaction N — N : Le noyau $L(k^2)$. — On montre que ce noyau, analogue au noyau K^c, mais dans lequel les rôles des E et des N sont permutés, tend vers zéro avec α. Il en résulte qu'il n'existe pas d'interaction entre N et N, et en particulier la self-énergie du neutrino est nulle.

3. Interaction N-E : Le noyau $G(k^2)$. — Lorsque α tend vers zéro, le noyau prend la forme

$$G(k^2) = 0 \quad \text{si} \quad k^2 \neq 0, \qquad \text{et} \qquad = g \quad \text{si} \quad k^2 = 0.$$

Ce noyau ne donne d'interaction effective que lorsqu'il y a pas de sommation sur la variable k, ou lorsque une fonction δ à son pole à $k^2 = 0$. Nous nous limitons ici aux effets entre électrons et neutrinos réels, mais il existe cependant des interactions entre E et E produites par $G(k^2)$ qui sont très petites pour les basses énergies par rapport aux interactions électromagnétiques produites par K^c.

a. Diffusion électron-neutrino. — Un N d'impulsion $\vec{p}$ peut être diffusé par un E lié, et le N émergent a nécessairement une impulsion $\vec{q}$ parallèle à $\vec{p}$,

$$\vec{k}^2 = (\vec{p} - \vec{q})^2 = k^{02} = (p_0 - q_0)^2; \qquad p^2 - q^2 = 0.$$

L'électron peut alors être éjecté, ou l'atome le contenant peut être excité. Un N est aussi susceptible de créer une paire d'électron-positron dans un champ externe, en perdant une partie de son énergie mais en conservant sa direction de propagation. Ces effets doivent pouvoir être observés dans les désintégrations β et permettre une détermination de la constante g. Des électrons positifs ont été observés dans la désintégration de P_{32} (4)

b. Création de paire de neutrinos réels parallèles : Le deutrino. — La création d'une paire de neutrinos d'impulsion $\vec{p}$ et $\vec{q}$, peut avoir lieu si $\vec{p}$ parallèle à $\vec{q}$. Cette paire forme un corpuscule stable de masse nulle (si $\alpha = 0$), de spin 1, de charge nulle mais qui interagit différemment du photon avec les électrons. Nous l'appelons Deutrino pour l'en distinguer.

La stabilité de ce corpuscule vient de ce que les neutrinos qui le composent n'interagissent pas entre eux, et conservent leur direction de propagation dans les interactions avec les électrons; ils cheminent ensembles parce qu'ils sont émis simultanément et parallèlement et vont à la même vitesse. Le deutrino correspond exactement à la définition du photon de M. de Broglie (5). Un tel modèle de liaison des neutrinos a été présenté par M. Heisenberg (6). Le deutrino est susceptible, soit de s'annihiler, en créant une paire de E, soit de se

(4) G. Groetzinger et F. L. Ribe, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 1003.
(5) *Une nouvelle théorie de la lumière* (Hermann, 1940-1942).
(6) *Louis de Broglie, physicien et penseur*, p. 284, Albin Michel, 1953.

scinder dans des réactions β : $[(N^+ + N^-) + \text{Neutron} \to N + e^- + P^+]$, soit de perdre de l'énergie en gardant sa direction dans un choc avec E.

Le rapport des probabilités d'émission ou d'absorption de deutrino ou de photon par un atome est $W_0/W_\Phi \sim (g^2 m^4/e^2).(k^4/m^4)$.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur la propagation et le rayonnement des ondes électromagnétiques le long d'une ligne diélectrique à caractéristiques variables.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Simon** et **Georges Weill**, présentée par M. Camille Gutton.

Pour étudier des aériens linéaires en diélectrique artificiel de grande longueur, nous partons de l'étude classique de la propagation le long d'un cylindre diélectrique homogène indéfini. Une telle ligne ne rayonne pas. L'énergie se propage à l'intérieur de la ligne comme dans un guide d'ondes. A l'extérieur les ondes sont du type évanescent pour satisfaire aux conditions à l'infini.

L'expérience montre qu'en disposant convenablement des hétérogénéités locales sur la ligne (variations de diamètre par exemple, la ligne rayonne; il est ainsi possible de réaliser des aériens de très grande longueur, à gain et directivité élevés. Nous avons dans une Note précédente ([1]) donné une formule liant le rayonnement aux variations des caractéristiques de la ligne. Dans cet exposé nous donnons une méthode de calcul différente, déduite de la notion d'harmonique d'espace.

Étudions à partir de perturbations apportées à l'onde se propageant sur une ligne uniforme, l'onde se propageant sur une ligne à irrégularités. Nous nous bornerons à examiner ici le cas d'une structure périodique suivant zz' dans un espace à deux dimensions.

Soit une ligne homogène de constante diélectrique $\varepsilon > 1$. Le facteur de phase d'une onde satisfaisant à $\Delta U + k_0^2 U = 0$ et se propageant sur la ligne zz' est e^{-jkz} avec $k > k_0$ (k_0, nombre d'onde correspondant à une onde plane dans le vide).

Si maintenant les caractéristiques de la ligne varient périodiquement, le facteur de phase varie lui-même périodiquement. L'existence d'un rayonnement est liée à ces variations de phase.

En effet si l'expression de la fonction d'onde est de la forme

$$U = U_0\, e^{-j[k-\varphi(z)]z}$$

et si on la développe en série de Fourier il apparaît des composantes (harmoniques d'espace) dont la vitesse de phase indique la nature; il s'agit d'ondes

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1379.

évanescentes ou d'ondes planes. Ce n'est qu'à ces dernières que correspond un rayonnement effectif. C'est ce qui apparaît dans des problèmes de raccordement de champs où un tel développement s'introduit.

Examinons le cas particulier d'une ligne de périodicité suivant zz' égale à L. Nous supposerons que ses hétérogénéités affectent la phase d'une onde $U_0 e^{-jkz}$ se propageant sur la ligne non perturbée, d'une modulation de profondeur β, de périodicité L.

L'onde propagée sera donc de la forme

$$U = U_0 e^{-j\left(kz + \beta \sin \frac{2\pi}{L} z\right)}$$

qui se développe en série du type

$$U = U_0 \Sigma a_m e^{-j\left(k - \frac{2\pi}{L} m\right) z}.$$

soit

$$U = U_0 \left| J_0(\beta) e^{-jkz} + \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' J_m(\beta) e^{-j\left(m \frac{2\pi}{L} + k\right) z} + \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' (-1)^m J_m(\beta) e^{j\left(m \frac{2\pi}{L} - k\right) z} \right|$$

(le signe Σ' indique qu'il faut exclure $m = 0$ de la sommation; J_m est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre m). Suivant la valeur de β on obtient un spectre d'harmoniques d'espace donné par les figures 1 et 2 pour des valeurs croissantes de β.

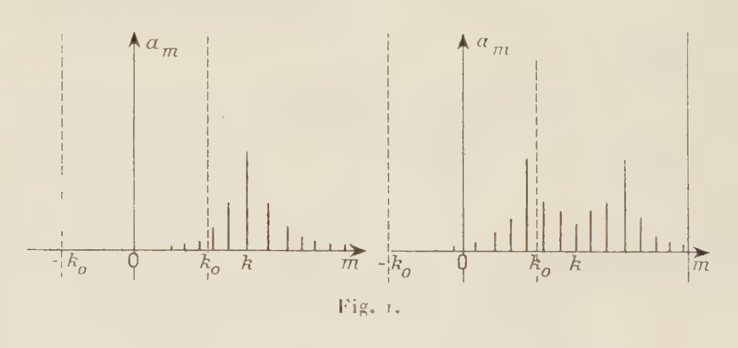


Fig. 1.

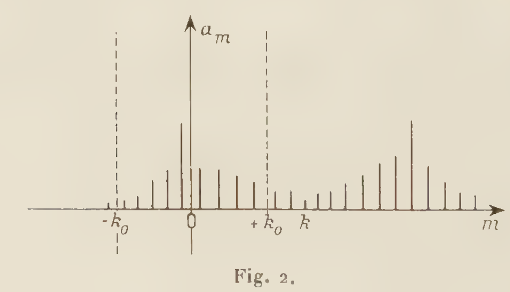


Fig. 2.

Faisons l'hypothèse que sont rayonnés les harmoniques d'espace correspondant aux raies comprises entre $-k_0$ $+k_0$.

On peut alors distinguer pour m, trois intervalles.

m.	$-$.	$-k_0$.	0.	$+k_0$.	k.	. .
Energie	Réfléchie sur la ligne		Rayonnée vers l'arrière et l'avant		Propagée vers l'avant sur la ligne	

On voit aisément que l'énergie rayonnée croît :

1° A β fixé lorsque k se rapproche de k_0 ;

2° A k fixé lorsque β croît à partir de zéro tout en restant petit.

De plus les raies sont plus serrées lorsque L croît, β et k étant fixés. Si β est assez petit, lorsque L croît, l'énergie rayonnée diminue. Sur la figure 3, $L_1 > L_2$.

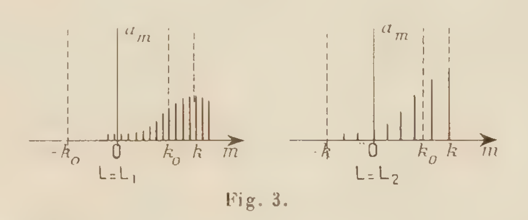


Fig. 3.

Nous avons parlé jusqu'ici de puissance rayonnée sans préciser la portion de ligne interessée. Il paraît raisonnable d'admettre que chaque cellule de longueur L rayonne une quantité d'énergie proportionnelle à l'énergie incidente. Il en résulte un léger affaiblissement exponentiel le long de la ligne qu'un calcul plus développé pourrait prendre en considération.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur la réalisation d'un oscillographe cathodique à plusieurs faisceaux*. Note (*) de MM. **Charles Fert**, **Jean Lagasse** et **Jean Ollé**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Principe de construction d'un oscillographe cathodique à plusieurs faisceaux réalisant la coïncidence des spots sur l'écran en l'absence de déflection. Indications sur le montage réalisé.

L'oscillographe multiple a été réalisé sous différentes formes ayant, en général, le même inconvénient : en l'absence de déflection et de balayage, les différents spots ne coïncident pas sur l'écran. Il en résulte un décalage des différents oscillogrammes qui devient gênant lors du dépouillement si le nombre de traces est supérieur à deux.

Il nous a paru intéressant de reprendre le problème en utilisant le principe simple suivant :

Un canon à filament incandescent donne un faisceau divergent à partir d'un « cross over » de faibles dimensions. Un diaphragme, percé de petits

(*) Séance du 21 décembre 1953.

trous également distants de l'axe du faisceau, isole plusieurs pinceaux électroniques. Une lentille magnétique de grande ouverture, forme l'image du « cross over » sur l'écran, et rassemble ainsi les différents pinceaux en un même point de l'écran.

Disposons un prisme électrostatique sur *l'un des pinceaux électroniques*. La déviation introduite par le prisme sur le faisceau correspondant entraîne un déplacement du spot sur l'écran. Un déplacement *commun* à tous les spots peut être provoqué en utilisant un *système déflecteur unique* agissant sur tous les faisceaux.

Ce principe permet d'obtenir un oscillographe à plusieurs faisceaux pour lequel les points de repos des spots coïncident.

Les premiers essais ont été réalisés en utilisant un banc d'optique électronique déjà décrit ([1]). Les résultats obtenus nous ont guidé dans la construction d'un oscillographe expérimental à quatre faisceaux. Nous avons pu étudier sur cet appareil les divers problèmes posés par la mise en œuvre matérielle du principe énoncé.

On peut distinguer dans le montage qui a été utilisé :

1° Une optique *commune à tous les faisceaux* : canon à électrons, lentille de projection, champ de balayage.

2° Une optique *particulière à chacun des faisceaux* : diaphragmes de définition, plaques de déviation.

Le canon à électrons, qui peut fonctionner sous une tension de 50 à 60 kV, est étudié pour former un « cross over » aussi petit que possible, les spots étant les « images » de celui-ci. Si les trous isolant les différents faisceaux sont à égale distance de l'axe du système, l'aberration de sphéricité n'intervient pas pour empêcher la coïncidence des différents spots sur l'écran.

L'expérience a montré que le contrôle de la mise au point correcte dans le cas d'un micro-oscillographe à plusieurs faisceaux construit suivant le principe étudié se fait très facilement, puisqu'il s'agit d'amener plusieurs spots en coïncidence et non d'observer leurs variations de diamètre.

Les systèmes déviateurs particuliers à chaque faisceau se trouvent pratiquement dans les conditions de la déviation dissymétrique à cause du voisinage des écrans électrostatiques qui délimitent les zones d'action de chacun d'eux. L'effet du champ de fuite aux bords des plaques sera réduit en rapprochant suffisamment celles-ci.

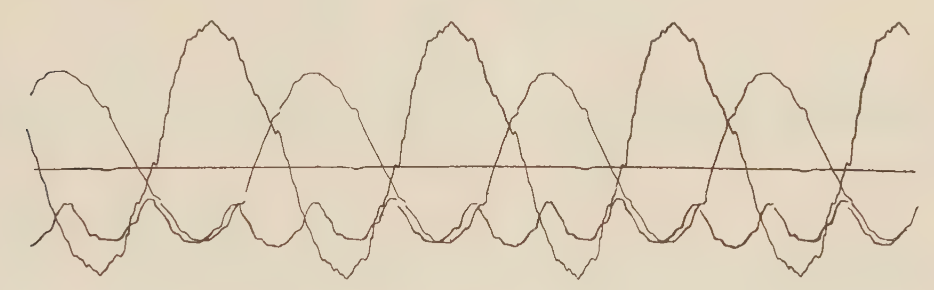
La déviation commune fonction du temps (balayage) pose le même problème que la déviation d'un faisceau dont le diamètre est une fraction importante des dimensions du champ déviateur. Une déviation magnétique s'impose dans ces conditions.

La vitesse d'inscription maximum dépend de la sensibilité du film. Il

---

([1]) Ch. Fert, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 64 A.

y a intérêt à utiliser une tension de 50 à 60 V, mais une accélération plus grande n'est pas nécessaire. Nous avons, d'autre part, mis en évidence que pour une finesse relative de la trace et une vitesse maximum données (sur le cliché agrandi) le courant électronique nécessaire pour un spot est inversement proportionnel au carré du rapport d'agrandissement



Enregistrement à 4 traces agrandi 3 fois.

ultérieur. Cette observation montre un nouvel aspect de l'intérêt du micro-oscillogramme, que d'autres raisons imposent déjà pour l'enregistrement des hautes fréquences ou des phénomènes transitoires rapides. Dès maintenant, et sans nous être placés dans les conditions les meilleures, nous avons pu enregistrer les phénomènes correspondant à une vitesse d'inscription de 6 mm/μs mesurée sur un film, qui supportait très aisément un agrandissement ultérieur de 10.

La figure 1 montre un enregistrement obtenu avec l'appareil décrit. Une publication plus détaillée analysera en détail la construction d'un appareil de ce type.

OPTIQUE. — *La diffusion moléculaire de la lumière par les mélanges binaires : vérification expérimentale de la formule d'Einstein sur le mélange sulfure de carbone-acétone*. Note (*) de MM. **Michel Destriau**, **Robert Lochet** et **Auguste Rousset**, transmise par M. Jean Cabannes.

En adoptant pour la constante de Lord Rayleigh de l'éther la valeur $4{,}02.10^{-6}\,cm^{-1}$, on a déterminé les intensités diffusées par des mélanges sulfure de carbone-acétone pour différentes concentrations : les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir de la formule d'Einstein convenablement interprétée.

Dans un mélange binaire liquide, à la diffusion moléculaire de la lumière due aux fluctuations de densité s'ajoute celle due aux fluctuations de concentration. Désignons par R_c la constante de Lord Rayleigh relative à l'ensemble de ces deux diffusions cohérentes polarisées; si les molécules sont optiquement

(*) Séance du 21 décembre 1953.

anisotropes, il s'y ajoute une diffusion incohérente, dépolarisée. A partir de la mesure de la constante de Lord Rayleigh totale R et de celle du facteur de dépolarisation ρ_0, on déduit la valeur de R_c par la relation $R_c = R(6-7\rho_0)/6(1+\rho_0)$.

Dans la formule d'Einstein (¹)

$$R_c = \frac{\pi^2 R_0 T}{2 N \lambda^4} \left[\frac{\left(\frac{\Delta n^2}{\Delta k}\right)^2}{m_1 V_2} \frac{\partial p_2}{\partial k} + \beta \rho^2 \left(\frac{\Delta n^2}{\Delta \rho}\right)^2 \right] \tag{1}$$

(R_0, constante des gaz parfaits; T, température absolue; λ, longueur d'onde dans le vide; N, nombre d'Avogadro; n, indice de réfraction; m_1 et m_2, masses des composants 1 et 2 contenues dans 1 cm³ du mélange dont la constitution est définie par le rapport $k = m_2/m_1$; v_2, volume spécifique; p_2, tension partielle de vapeur de 2 dans la vapeur saturante; β, coefficient de compressibilité isotherme; ρ, masse spécifique du mélange. On retrouve le terme dû aux fluctuations de concentration en $(\Delta n^2/\Delta k)^2$ et celui dû aux fluctuations de densité en $(\Delta n^2/\Delta k)^2$.

Une vérification expérimentale de cette formule dans un large intervalle de concentration n'a jamais été faite, les études sur les mélanges binaires se rapportant le plus souvent à l'opalescence critique (²) ou à la diffusion anisotrope (³); celles plus récentes relatives aux solutions d'électrolytes (⁴) ont mis en évidence des écarts importants entre les valeurs mesurées et les prévisions théoriques.

Cette vérification sera d'autant plus précise que l'intensité diffusée variera rapidement avec la constitution du mélange. Sur la formule (1) on voit qu'il faut adopter un mélange où $\Delta n^2/\Delta k$ sera grand et $\partial p_2/\partial k$ petit. Ces conditions sont réalisées avec le mélange sulfure de carbone-acétone : d'une part, les liquides purs ont des indices très différents; d'autre part, au voisinage de $k = 0,4$ la tension de vapeur de l'acétone p_2 varie peu avec k et l'on peut y prévoir un maximum très important pour R_c.

Les valeurs de p_2 aux différentes concentrations sont extraites du mémoire de Zawidski (⁵); ces mesures ont été faites à la température de 36°; nous les avons ramenées à la température de nos expériences, soit 16°, en supposant que dans cet intervalle de température la chaleur de mélange par mole $\Delta \overline{H}_2$ est constante et égale à celle mesurée à 16° par Schmidt et reportée par Timmermans (⁶) et en intégrant la relation $(d/dT)\ln(p_2/p_2^0) = -(\Delta \overline{H}_2/RT^2)$. ($p_2^0$, tension de vapeur saturante de l'acétone pure à la température T). Les

(¹) *Ann. Physik.*, 33, 1910, p. 1275.

(²) A. Rousset, *Ann. Phys.*, 5, 1950, p. 213.

(³) S. Parthasarathy, *Ind. J. Phys.*, 8, 1933, p. 275.

(⁴) R. Lochet, *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 14-60.

(⁵) *Z. phys. Chem.*, 35, 1900, p. 129.

(⁶) *Les solutions concentrées*, Masson, Paris, 1936, p. 264.

valeurs de la compressibilité isotherme β des différents mélanges sont extrapolées à partir des mesures de Ritzel (7).

Le calcul de $\Delta n^2/\Delta k$ et $\Delta n^2/\Delta \rho$ a été fait en s'inspirant de la remarque de Rocard (8) : qu'il s'agit du rapport de la fluctuation de la constante diélectrique Δn^2 à la fluctuation *locale* Δk ou $\Delta \rho$ de la composition ou de la densité et qu'en conséquence le champ moléculaire doit être supposé constant et qu'il suffit de différencier les relations $n^2 - 1 = A\rho$ et $n^2 - n_2^2 = B c_1$ (A et B, constantes; c_1, concentration du sulfure de carbone; n_2, indice de l'acétone pure).

Les mesures de la constante de Lord Rayleigh ont été faites visuellement en lumière verte; l'éther était pris pour étalon avec la valeur $4{,}02.10^{-6}\,\text{cm}^{-1}$ pour $\lambda = 546\,\text{m}\mu$. Les mesures du facteur de dépolarisation ont été faites photographiquement par la méthode de Cornu.

Dans le tableau ci-dessous nous avons reporté les valeurs calculées et expérimentales de $10^6 R_c$ pour six mélanges différents caractérisés par la fraction molaire N_1 du sulfure de carbone et pour les 2 constituants purs :

$100\,N_1$	100	84,5	81,6	64,3	63	37	10,6	0
$10^6 R_c$ (théor.)	5,54	31,9	32,3	61,1	57,3	26,9	6,59	2,04
$10^6 R_c$ (exp.)	7,30	30,9	29,5	57,6	55,5	25,2	5,91	2,28

Les comparaisons des courbes expérimentale et théorique des variations de R_c avec N_1 montrent que quoique l'intensité diffusée passe de 2 à 60, les abscisses des maxima sont confondues et que les écarts au voisinage du maximum restent dans les limites de l'erreur possible. On doit en conclure que *la formule d'Einstein prévoit bien l'intensité de la diffusion de la lumière par les mélanges binaires si l'on adopte pour valeur de la constante de Lord Rayleigh de l'éther celle mesurée par* de Vaucouleurs (9) et qui confirme à 10 % près celle plus ancienne de J. Cabannes (10).

SPECTROSCOPIE. — *Modification des spectres d'absorption infrarouge des acides saturés aliphatiques qui accompagnent le passage de l'état liquide à l'état solide.* Note (*) de Mlle **Claudette Rigaux**, transmise par M. Jean Cabannes.

Nous étudions, entre 700 et 1800 cm⁻¹, la variation du spectre d'absorption infrarouge correspondant au changement d'état liquide-solide pour les acides saturés aliphatiques liquides à la température ordinaire : les modifications de l'absorption s'observent surtout pour les bandes correspondant aux vibrations des groupements $C - C$ et CH_2.

(7) *Z. phys. Chem.*, **60**, 1907, p. 163.

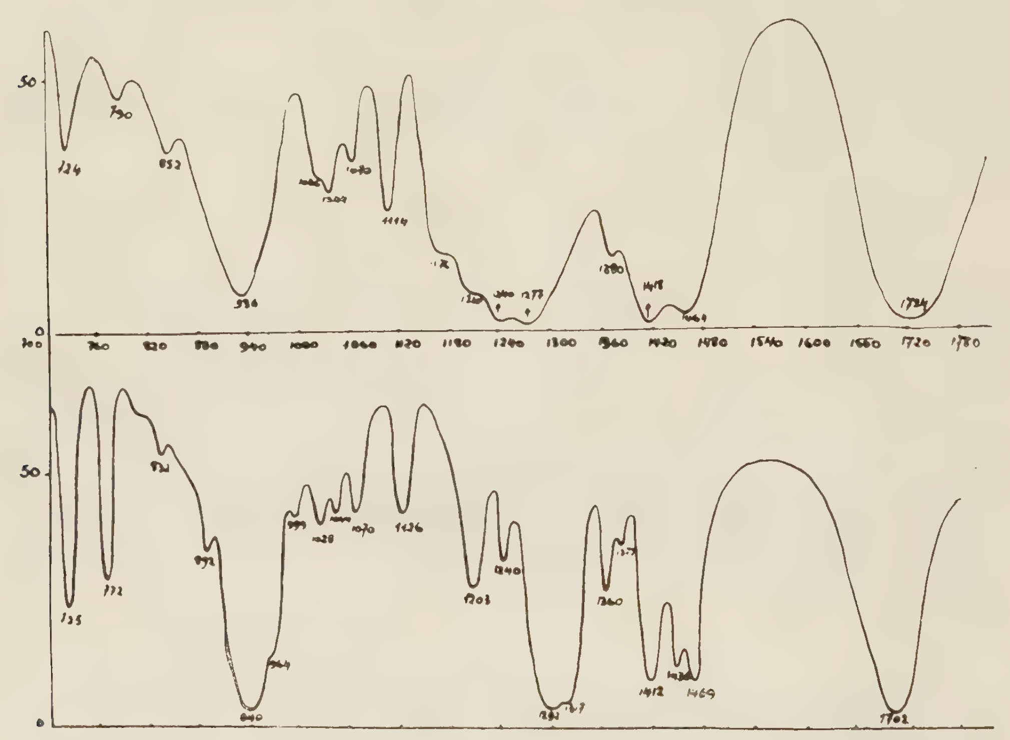
(8) *J. Phys. Rad.*, **4**, 1933, p. 163.

(9) *Ann. Phys.*, **5**, 1950, p. 213.

(10) *La diffusion moléculaire de la lumière*; les Presses Universitaires, Paris, 1929.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

Jusqu'ici, il n'existe que peu de recherches sur les variations des spectres d'absorption infrarouge qui accompagnent le passage de l'état liquide à l'état solide (quelques dérivés halogénés, paraffines et alcools). Nous avons étudié, entre 700 et 1800 cm^{-1}, les spectres d'absorption des acides saturés aliphatiques à chaîne normale, depuis l'acétique jusqu'au pélargonique, sous les deux états liquide et cristallisé. Un cryostat, s'adaptant sur un spectrographe Perkin-Elmer 12 C (utilisé avec prisme de chlorure de sodium), permettait de porter la cellule à une température fixe comprise entre — 80° et + 20°, et d'enregistrer successivement le spectre du produit liquide et de la couche cristallisée.



Transmission de l'acide caprylique (C_8) sous une épaisseur de 0,006 mm environ. Courbe supérieure : liquide à 20°C. Courbe inférieure : solide à — 20°C. En *abscisses :* nombres d'ondes en cm^{-1}. En *ordonnées :* transmission %.

La variation de la température du liquide, d'une part, et du solide, d'autre part, n'entraîne pas de modifications importantes dans le spectre d'absorption, sinon un affinement des bandes à l'état solide avec le refroidissement. Par contre, le passage par le point de fusion se traduit par une transformation considérable du spectre [1] :

---

(1) Mlle M. Neuilly, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1953, et *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 65.

A l'état liquide, on observe plusieurs zones d'absorption larges et mal résolues, surtout entre 900-1350 cm^{-1}.

A l'état solide, ces zones se décomposent en un certain nombre de bandes, de sorte que le contour du spectre se trouve complètement modifié. Alors que, dans le liquide, à partir d'une chaîne à six atomes de carbone, le passage d'un homologue au suivant ne traduit pas de modifications qualitatives dans le domaine indiqué, à l'état solide, au contraire, le nombre et la position des bandes sont caractéristiques de l'acide envisagé (*fig.*).

Nous pensons que ces modifications correspondent à des différences de structure dans les chaînes hydrocarbonées du liquide et du solide, puisque dans ce domaine spectral se situent les vibrations de valence C—C et de déformation CH_2 planes ou gauches. A l'état liquide, il est vraisemblable que la complexité des spectres résulte de la coexistence de plusieurs configurations, isomères de rotation autour des liaisons C—C, tandis que, dans le cristal, il ne reste probablement plus qu'une seule forme moléculaire. Dès lors, avec la dispersion de notre spectrographe, il n'était pas possible de résoudre, en leurs multiples composantes, les larges bandes d'absorption résultant de la superposition des spectres caractéristiques de chacun des isomères. A l'état solide, le nombre des maximums prévus reste beaucoup plus limité, ce qui permet une meilleure résolution.

Des interprétations analogues ont été proposées par d'autres auteurs pour expliquer les modifications dans le spectre des paraffines lors du passage du liquide au cristal.

SPECTROSCOPIE. — *Sur la multiplicité des bandes d'absorption infrarouge d'alcools et d'acides aliphatiques provoquée par le passage de l'état solide à l'état liquide*. Note (*) de Mlle **Michèle Neuilly**, transmise par M. Jean Cabannes.

Avec un spectromètre Perkin-Elmer 12 C, muni d'un prisme de chlorure de sodium, nous avons enregistré, entre 700 et 1700 cm^{-1}, les spectres de trois alcools primaires et de cinq acides appartenant, les uns et les autres, à la série aliphatique. Nous utilisions une cuve à parois de chlorure de sodium, d'environ 5/1000e de millimètre d'épaisseur, que nous pouvions chauffer jusqu'à une centaine de degrés, de manière à utiliser la même couche successivement à l'état solide et liquide.

Avec toutes les substances étudiées, nous avons observé, dans ce passage, une augmentation du nombre de bandes d'absorption. A l'état solide, les spectres présentent de nombreuses bandes relativement fines (par exemple, pour l'alcool en C_{18}, nous avons enregistré 29 bandes). Au contraire, à l'état

(*) Séance du 21 décembre 1953.


I - ALCOOLS PRIMAIRES
Nombres d'onde (cm⁻¹)
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
Pourcentages de Transmission
C14
Liquide (θ = 60)
Solide
C16
Liquide (θ = 55)
Solide
C18
Liquide (θ = 70)
Solide

liquide, il s'agit de larges régions d'absorption beaucoup moins nombreuses (dans la même région neuf bandes pour l'alcool en C_{18}).

D'une manière générale, le nombre de bandes augmente d'autant plus, dans le passage à l'état solide, que la chaîne carbonée est plus longue, comme l'indiquent les résultats enregistrés pour les acides.

Acides.	Nombre d'atomes C de la chaîne.	Nombre de bandes entre 700 et 1700 cm^{-1} à l'état liquide.	à l'état solide.
Caprique	10	14	20
Laurique	12	16	24
Stéarique	18	12	27
Cérotique	27	9	26

Notre Diplôme d'Études supérieures (Paris, 1952) contient des indications plus détaillées sur ce phénomène et un essai d'interprétation pour l'apparition de ces nouvelles bandes d'absorption à l'état solide, soit en considérant les formes isomères correspondant à des positions différentes de la chaîne, soit en imaginant des groupements polymoléculaires comprenant, à l'état solide, beaucoup plus de molécules qu'à l'état liquide. Le travail de Mlle C. Rigaux, concernant la modification du spectre infrarouge d'acides saturés aliphatiques à chaîne courte, en passant de l'état liquide à l'état solide [1], permet de préciser ces phénomènes.

Un article de R. N. Jones, A. F. Mc Kay et R. G. Sinclair, paru au moment où nous terminions ce travail [2], indique également un accroissement régulier du nombre des bandes d'absorption de composés saturés aliphatiques, à l'état solide, mais il ne concerne que la région 1150-1350 cm^{-1}.

SPECTROSCOPIE. — *Sur les séries de raies d'absorption de lames de* Cu_2O *aux basses températures*. Note [*] de MM. **Serge Nikitine**, **Guy Perny** et **Manuel Sieskind**, présentée par M. Jean Cabannes.

Trois séries de raies d'absorption ont été observées avec des lames minces microcristallines de Cu_2O à la température de l'azote liquide. Deux de ces séries au moins présentent un caractère hydrogénoïde. Il est possible que l'une des séries doive être attribuée au spectre fondamental de l'exciton; les deux autres sont peut-être des « satellites de vibration » du spectre fondamental.

Au cours de nos recherches sur les spectres d'absorption électronique de cristaux aux basses températures, nous avons pris connaissance d'un mémoire

---

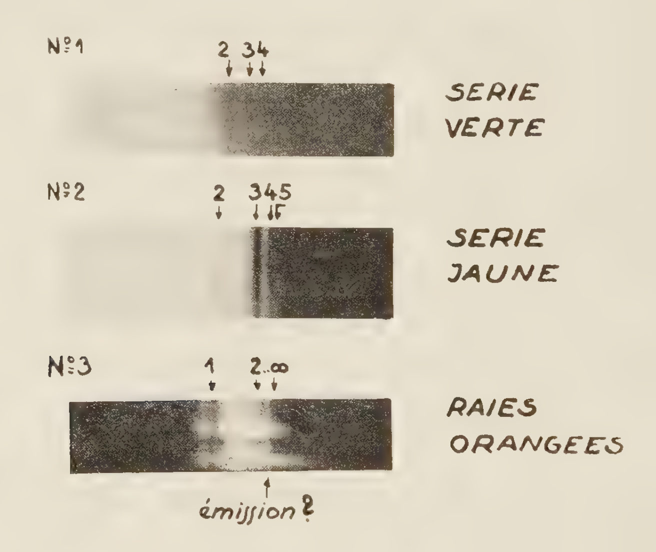
[1] *Diplôme d'Études supérieures*, Paris 1953 et *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 63

[2] *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2575.

[*] Séance du 21 décembre 1953.

remarquable de Gross et Korryeff [1] signalant la découverte expérimentale du spectre de l'exciton dans des cristaux naturels de Cu_2O. Nous nous sommes proposé de reprendre ces expériences avec des lames de Cu_2O synthétique. Nous donnons dans cette Note les premiers résultats obtenus. D'autres seront publiés très prochainement. Nos résultats complètent et confirment les premières expériences de Gross ainsi que des résultats plus récents [2] [3].

Nous avons étudié plusieurs lames de différentes épaisseurs (de 20 à 70 μ). A la température ordinaire l'absorption continue de la cuprite commence par un bord plus ou moins net dans le rouge et se poursuit aux courtes longueurs d'onde. La position de ce bord dépend de l'épaisseur de la lame et de la température de celle-ci. Quand on baisse la température, ce bord se déplace vers les courtes longueurs d'onde. On peut observer alors trois séries de raies d'absorption dont la position dépend de la température. Les résultats ci-dessous sont relatifs à la température de l'azote liquide.



1° *Série verte.* — Quand la lame est très mince le bord de l'absorption continue est dans le vert. Il est bordé d'une série de raies d'absorption assez larges. Nous en avons observé trois (*voir* spectre n° 1) : $\lambda(v)_2 = 5\,495$ Å, $\lambda(v)_3 = 5\,442$ Å, $\lambda(v)_4 = 5\,424$ Å (à 1 Å près). La troisième raie empiète déjà fortement sur le spectre continu et n'a pu être déterminée avec précision. On peut grouper ces raies dans une série hydrogénoïde :

$$\nu(v)_n = 18\,515 - \frac{1270}{n^2}\ \text{cm}^{-1}, \qquad (n = 2, 3, 4),$$

---

(1) *Doklady U. R. S. S.*, 75, 1952, p. 47.

(2) E. F. Gross et B. P. Zakhartchenia, *Doklady U. R. S. S.*, 90, 1953, p. 745.

(3) Mosakuzu Hayashi et Kiichiro Katsuki, *J. Phys. Soc. Jap.* 7, 1952, p. 599.

en accord satisfaisant avec les résultats de Gross ([2]). La première raie de la série [calculé : $\lambda(v)_1 = 5798$ Å] n'a pas été observée.

2° *Série jaune.* — Avec des lames minces on observe une deuxième série de raies faibles et fines dans le jaune, bordant un domaine de faible absorption continue de plus courte longueur d'onde. Pour des lames plus épaisses cette absorption devient si forte qu'elle cache la série verte. Nous avons observé avec une bonne précision les quatre raies suivantes (*voir* spectre n° 2 ([4]) : $\lambda(j)_2 = 5\,792$ Å ; $\lambda(j)_3 = 5\,756$ Å ; $\lambda(j)_4 = 5\,745$ Å ; $\lambda(j)_5 = 5\,737$ Å que l'on peut grouper dans la série hydrogénoïde :

$$\nu(j)_n = 17\,459 - \frac{795}{n^2}\,\text{cm}^{-1} \qquad (n = 2, 3, 4, 5, \ldots),$$

également en excellent accord avec Gross ([1]). La première raie [calculée : $\lambda(j)_1 = 6\,001$ Å] n'a pas été observée. Au fond continu qui borde cette série se superpose peut être une structure de raies équidistantes. Notons que la raie $\lambda(j)_2$ coïnciderait à peu près avec la raie $\lambda(v)_1$ calculée.

3° *Raies orangées.* — Avec des lames très épaisses on observe un palier d'absorption très net qui, à la température de l'azote liquide, est à $\lambda(R)_\infty = 6\,060$ Å ; le bord est contrasté par un « minimum d'absorption » qui présente l'aspect ou qui est une raie d'émission ($\lambda_e \simeq 6\,080$ Å). On observe ensuite une bande large et faible vers 6100 Å et une bande moins large mais plus intense vers 6 275 Å. Il est possible que cette dernière bande soit la première raie d'une nouvelle série. La bande à 6 100 Å pourrait être due à des raies non résolues de la même série. Le bord à 6 060 Å serait la limite de la série, contrastée par la présence de la raie d'émission. Dans ce cas on pourrait, à titre de tentative mais sous toutes réserves, les représenter par la formule

$$\nu(R)_n = 16\,500 - \frac{565}{n^2}\,\text{cm}^{-1} \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots),$$

les raies 2, 3, etc. n'étant pas résolues. La raie $\lambda(j)_1$ serait proche du bord de cette série orangée dans le domaine d'absorption continue. Ces raies sont plus intenses à des températures intermédiaires entre la température de l'ébullition de l'azote et la température ambiante.

Les séries de raies observées sont probablement dues à l'exciton. Différentes interprétations de ces spectres ont été suggérées ([1]), ([2]), ([3]). Mais il n'est pas exclu que l'on soit amené à considérer la série verte comme série fondamentale de l'exciton et les deux autres comme des séries « satellites de vibration » de la première. Nous espérons revenir sur cette interprétation plus en détail très prochainement.

([4]) La raie $\lambda(j)_2$ paraît beaucoup trop faible sur la reproduction qui est trop contrastée.

EFFET RAMAN. — *Intensités relatives des raies correspondant aux vibrations optiques longitudinales et transversales dans le spectre de diffusion de la blende.* Note (*) de M. **Henri Poulet**, transmise par M. Jean Cabannes.

Les intensités relatives des raies correspondant aux vibrations longitudinales et transversales peuvent s'interpréter en admettant un effet électro-optique linéaire du champ de polarisation.

On sait ([1]) que les oscillations fondamentales triplement dégénérées des cristaux piézoélectriques cubiques peuvent se décomposer en une vibration longitudinale simple et une vibration transversale double, toutes deux actives dans la diffusion de la lumière.

Si la théorie résumée en ([1]) a pu expliquer de façon satisfaisante les valeurs des facteurs de dépolarisation ([2]) et la séparation des fréquences ([3]) des deux raies observées dans le spectre de la blende SZn, elle prévoit le même coefficient $\lambda_F = \varepsilon_F^2$ ([4]) pour les tableaux d'intensité des deux raies, alors que l'expérience montre que la raie $349\,\text{cm}^{-1}$ est environ dix fois plus forte que la raie $274\,\text{cm}^{-1}$.

Nous chercherons une explication de ce fait dans l'action du champ de polarisation $\vec{E}_0$ créé par les vibrations polaires et en phase avec elles, et qui est déjà à l'origine du dédoublement de la fréquence principale triplement dégénérée lorsque la longueur d'onde n'est plus infinie.

Le champ $\vec{E}_0$ a pour valeur $a(4\pi\vec{P})/3$, où $\vec{P}$ désigne la polarisation dipolaire par unité de volume, et a un facteur numérique égal à $+1$ pour les ondes transversales, -2 pour les ondes longitudinales ([5]).

Au lieu d'admettre, comme on le fait habituellement, que les variations de la polarisabilité électronique, origine de la diffusion de Raman, sont dues à des actions interatomiques à courte distance, nous supposons en plus que le champ $\vec{E}_0$ exerce un effet direct sur la polarisabilité. Une telle action est produite par un champ électrostatique dans les cristaux piézoélectriques cubiques et elle se traduit, ainsi que Pockels l'a montré ([6]), par une biréfringence électro-optique. C'est, en somme, un effet Kerr, mais qui est ici du premier ordre.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) L. Couture-Mathieu, J.-P. Mathieu et H. Poulet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1761.

([2]) L. Couture-Mathieu et J.-P. Mathieu, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 371.

([3]) H. Poulet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 373.

([4]) Pour la signification de ces coefficients *voir* : L. Couture et J.-P. Mathieu, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 521.

([5]) H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, Oxford, 1949.

([6]) *Göttinger Abhandlungen*, 39, 1893, p. 1.

Si nous admettons que le champ de polarisation $\vec{E}_0$, qui varie au rythme de la fréquence de l'oscillation fondamentale, puisse être regardé comme statique par rapport au champ électromagnétique incident $\vec{\mathcal{E}}$ de fréquence élevée, nous pouvons transposer la théorie de Pockels, en calculant non seulement les variations des indices principaux du cristal, mais aussi les valeurs des variations de polarisabilité qui leur sont liées, en différentiant la formule de Lorentz-Lorenz. Signalons qu'en transposant la théorie de Pockels, nous devrons exprimer les nouveaux coefficients de l'ellipsoïde des indices en fonction du *champ effectif* agissant sur les ions.

A l'aide de ces hypothèses, on trouve que le moment diffusé par la maille élémentaire, dû à l'effet considéré, a l'expression

$$\vec{m} = \frac{1}{4\pi N_0}[\Delta K]\vec{\mathcal{E}},$$

$[\Delta K]$ étant un tenseur représentant les variations de constante diélectrique dont les éléments non nuls ont, dans le trièdre formé par les axes binaires du tétraèdre l'expression suivante :

$$\Delta K_{ij} = -n^4 r \frac{K_s - 1}{K_s + 1} a P_k \qquad (i \neq j \neq k;\ i, j, k = x, y, z),$$

r étant la constante électro-optique de la blende pour effet direct, K_s la constante diélectrique statique, N_0 le nombre de paires d'ions par unité de volume. Pour obtenir la diffusion globale, nous devons ajouter ce moment $\vec{m}$ au moment calculé par la théorie ordinaire de l'effet Raman

$$\vec{M} = [T] q \vec{\mathcal{F}} = [T] \frac{n^2 + 2}{3} q \vec{\mathcal{E}},$$

$\vec{\mathcal{F}}$ étant le champ effectif, $\vec{\mathcal{E}}$ le champ moyen, [T] le tenseur de polarisabilité dérivé, dont les coefficients ε représentent les valeurs des dérivées de la polarisabilité moléculaire α par rapport à la coordonnée normale q de la vibration considérée : $\varepsilon = \partial\alpha/\partial q$.

Le calcul, trop long pour être reproduit ici, nous conduit finalement pour le rapport $\sqrt{\lambda_F(\text{long.})/\lambda_F(\text{transv.})}$ à l'expression

$$\frac{\left(\frac{n^2 + 2}{3}\varepsilon_F + \frac{2}{n^2} A\right)}{\left(\frac{n^2 + 2}{3}\varepsilon_F - A\right)}, \qquad \text{où} \quad A = \frac{1}{4\pi} n^4 r \frac{K_s - 1}{K_s + 2} \frac{n^2 + 2}{3} Z e^*,$$

Z étant la valence, e^* la charge effective portée par les ions [3], n l'indice de réfraction.

En l'absence des valeurs de ε_F, nous ne pouvons calculer le rapport des

intensités cherchées; mais inversement, nous pouvons voir si la valeur de ε_F calculée en partant de ce rapport est raisonnable.

Avec $n^2 = 5{,}04$; $r = 6{,}4[4\pi/(K_s - 1)]10^{-8}$ (7); $K_s = 8{,}3$; $Z = 2$; $e^\star = 0{,}44e$, on trouve :

$$\varepsilon_F = 1{,}09.10^{-16}\ \mathrm{cm}^2 \quad \text{ou} \quad \varepsilon_F = 0{,}44.10^{-16}\ \mathrm{cm}^2 \quad \text{selon que} \quad \sqrt{\frac{\lambda_F(\text{long.})}{\lambda_F(\text{trans.})}} = \pm\sqrt{10}.$$

Comparons ce résultat aux données expérimentales connues. B. P. Rao (8) a calculé à l'aide de la théorie de Silberstein la polarisabilité dérivée pour la vibration totalement symétrique de CCl_4 et trouve $\partial\alpha/\partial q = 1{,}63.10^{-16}\ \mathrm{cm}^2$; R. P. Bell et D. A. Long (9) ont obtenu par un calcul de mécanique quantique $\partial\alpha/\partial r = 1{,}49.10^{-16}\ \mathrm{cm}^2$ pour la polarisabilité dérivée moyenne de la molécule d'hydrogène. Enfin, O. Theimer (10), en comparant les intensités des raies Raman et Brillouin dans le diamant, obtient pour la vibration optique du diamant $\partial\alpha/\partial q = 0{,}64.10^{-16}\ \mathrm{cm}^2$.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Effet des rayons* X *sur les photopiles.* Note de M. **Georges Blet** présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons étudié l'effet photoélectrique des rayons X sur une photopile au sélénium. Le nombre de milliampères débités par watt incident est de 0,4 environ, soit mille fois plus faible que pour la lumière visible.

Si nous admettons que l'épaisseur de la couche de sélénium est de l'ordre du micron, la fraction d'énergie absorbée n'est que de 1 % environ : le nombre de milliampères débités par watt absorbé est donc cent fois plus grand que le nombre précédent.

Nous avons pu calculer le rendement quantique pour des photons de diverses énergies : 40 kV, 60 kV et 80 kV.

Les rendements quantiques *apparents* sont de l'ordre de :

10 pour des photons X de 40 kV; 7 pour des photons X de 60 kV; 5 pour des photons X de 80 kV.

En tenant compte de l'absorption différente de la couche de sélénium pour les diverses longueurs d'onde, nous avons mis en évidence que le nombre de milliampères débités par watt absorbé est indépendant de la longueur d'onde.

Tenant compte de l'absorption nous avons déterminé, dans chaque cas, le rendement quantique *vrai* : rapport du nombre d'électrons émis an nombre de photons X absorbés.

---

(7) R. Kara, J.-P. Mathieu et H. Poulet, *J. Phy. Rad.* (sous presse).

(8) *Proc. Indian. Acad. Sc.*, 11, 1940, p. 1.

(9) *Proc. Roy. Soc.*, A, 203, 1950, p. 364.

(10) *Proc. Phys. Soc.*, A, 64, 1951, p. 1012.

Les résultats respectifs sont :

pour 40 kV : 335; pour 60 kV : 465; pour 80 kV : 510.

Interprétation de ces faits (¹). — Nous proposons pour expliquer ce nombre très élevé de photo-électrons, l'hypothèse suivante :

Un photon X d'énergie très élevée est absorbé par un atome en expulsant un électron de très grande vitesse, qui peut être réabsorbé et, par l'intermédiaire soit d'un rayonnement X secondaire, soit d'électrons secondaires de moindre énergie, donner lieu à une sorte de réaction en chaîne libérant un nombre élevé d'électrons de faible énergie. Le niveau très bas des potentiels à l'intérieur d'une photopile permettra de totaliser l'énergie des électrons de très faible vitesse.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Mesure de l'intensité absolue de la diffusion moléculaire de la lumière par un cristal de quartz.* Note (*) de Mlle **Lucienne Taurel** et M. **Jean Chapelle**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons substitué du benzène à du quartz dans les conditions expérimentales de la deuxième série de mesures indiquées dans une Note précédente (¹). Pour avoir un liquide de même volume que le cristal et occupant la même position, nous avons utilisé une cuve cubique remplie de benzène. Nous avons immergé dans la partie utile de cette cuve un récipient parallélépipédique en verre contenant du benzène distillé sous vide.

La somme des composantes II, I*i*, *i*I, *ii* exprimées avec la même unité que dans la deuxième série de mesures est, pour le benzène, $B = 432,8 \times 333$. Ce nombre tient compte des corrections dues à de faibles traces de lumière parasite et de fluorescence; il tient également compte de la réflexion de la lumière sur les faces d'entrée et de sortie de la cuve.

Pour le quartz, compte tenu des réflexions sur les faces du cristal, nous trouvons une intensité totale $Q = 785$.

Si l'on néglige la dispersion des indices du quartz et du benzène, les quantités Q et B sont liées aux constantes de Rayleigh R_Q et R_B du quartz et du benzène pour une lumière monochromatique par la relation

$$\frac{Q}{B} = \frac{R_Q}{R_B}\frac{n_B^2}{n_Q^2}$$

où n_Q et n_B représentent les indices du quartz et du benzène.

La précision avec laquelle le rapport R_Q/R_B est mesuré est mieux que le dixième.

(¹) Burhop, *The Auger Effect*, Cambridge University Press, 1952.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(¹) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1510.

Le tableau ci-dessous indique pour différentes valeurs expérimentales de R_B les valeurs correspondantes de R_Q.

	R_B à 20° pour $\lambda = 4\,358$ Å.	R_Q expérimental.	R_Q théorique.
G. de Vaucouleurs (²)............	$31,8.10^{-6}$	$1,84.10^{-7}$	$1,77.10^{-7}$
M. Harrand (³)..................	$27,8.10^{-6}$	$1,61.10^{-7}$	»

La valeur théorique de la constante de Rayleigh du quartz est, dans la théorie « continue » $R_Q = 1,77.10^{-7}$ dans les conditions précédentes.

On peut donc considérer que l'expérience vérifie correctement les formules théoriques de la diffusion de la lumière par le quartz,

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude par l'effet Raman de l'orientation des ions CN^- dans les cristaux cubiques de cyanure de potassium.* Note de M. **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Jean Cabannes.

Il existe un désordre d'orientation, au moins partiel, des ions CN^- dans la phase cubique de CNK, à 30° C.

A la température ordinaire, le cyanure de potassium CNK forme des cristaux cubiques où les centres de gravité des ions CN^- et K^+ ont une répartition dont la symétrie est analogue à celle des ions Cl^- et K^+ dans le chlorure de potassium. Mais les ions CN^- n'ayant pas la symétrie sphérique, on ne peut trouver de groupe infini du système cubique compatible avec la répartition précédente et dans lequel ces ions occupent des positions homologues. On peut alors supposer, ou bien que les ions CN^- tournent autour de leurs centres de gravité, de façon à avoir en moyenne la symétrie sphérique, ou bien qu'ils ont des orientations d'équilibre moyennes où leur axe de révolution coïncide avec un axe ternaire du réseau cubique; quatre orientations sont alors possibles pour chaque ion et il faut qu'elles aient une distribution statistique où toutes sont réalisées avec d'égales probabilités.

L'étude de la diffraction des rayons X n'a pas permis de distinguer entre les deux hypothèses que l'on vient d'exposer (¹), (²). Les mesures de chaleur spécifique (³) sont en faveur d'une rotation gênée des ions CN^-, devenant de plus en plus libre à mesure que la température s'élève.

(²) *Ann. Phys.*, 6, 1952, p. 211.
(³) *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 646.

(¹) H. J. Verweel et J. M. Bijvoet, *Zeits. f. Kristal.*, **100**, 1938, p. 201; J. M. Bijvoet et J. A. Lely, *Rec. Tr. Chim. Pays-Bas*, 59, 1940, p. 908.
(²) L. A. Siegel, *Journ. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 1146.
(³) C. E. Messer et W. T. Ziegler, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1941, p. 2703.

Le spectre Raman des solutions de cyanures alcalins contient une raie, due à la vibration de l'ion CN^-, à 2085 cm^{-1}. Cette raie demeure simple dans le spectre du cristal cubique CNK, à 2076 cm^{-1}. La théorie de l'effet Raman dans les cristaux cubiques ([4]) permet de prévoir que la valeur du facteur de dépolarisation ρ de cette raie peut être très différente pour certaines orientations du cristal, selon que l'axe de révolution des ions CN^- peut avoir une orientation quelconque ou demeure suivant un axe ternaire. En éclairant le cristal par un faisceau de lumière polarisée rectilignement dont la vibration est dans le plan de diffusion et en observant à angle droit de la direction d'éclairement, on prévoit les valeurs suivantes de ρ dans les cas dont la désignation est expliquée précédemment ([4])

Cas d'observation.	1.	2*a*.	2*c*.
Axes CN suivant axes 3, ρ..............	1	∞	0
Axes CN d'orientation désordonnée, ρ...	1	1	1

Il est difficile d'obtenir le cyanure de potassium en monocristaux de taille convenable. La médiocrité des spectres obtenus à 30°C n'a pas encore permis de mesures photométriques, sauf dans le cas 1, non crucial, où l'on a trouvé $\rho = 1,07$. Mais on peut affirmer que ρ n'est ni infini, ni nul dans les autres cas et qu'au moins une fraction importante des ions CN^- a une orientation désordonnée à la température des expériences. L'étude de la variation thermique de ρ faite sur des cristaux plus volumineux permettra peut-être de préciser ces résultats.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Fluorescence du fluorène cristallisé*. Note (*) de M. **Paul Pesteil** et Mme **Louise Pesteil**, transmise par Jean Cabannes.

L'un de nous ([1]) a montré que le spectre de fluorescence du diphényle est principalement constitué par une transition électronique dont le dipole est parallèle à la longueur L de la molécule. L'existence de deux transitions de polarisations différentes dans le cas du naphtalène ([2]) avait été vérifiée par l'étude de l'acénaphtène ([3]) dont le cristal permet une observation favorable des molécules. Nous avons étudié le spectre de fluorescence d'un cristal de fluorène (C_6H_4—CH_2—C_6H_4) dans l'intention de voir si la

([4]) L. Couture et J.-P. Mathieu, *Ann. de Phys.*, 3, 1948, p. 521.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

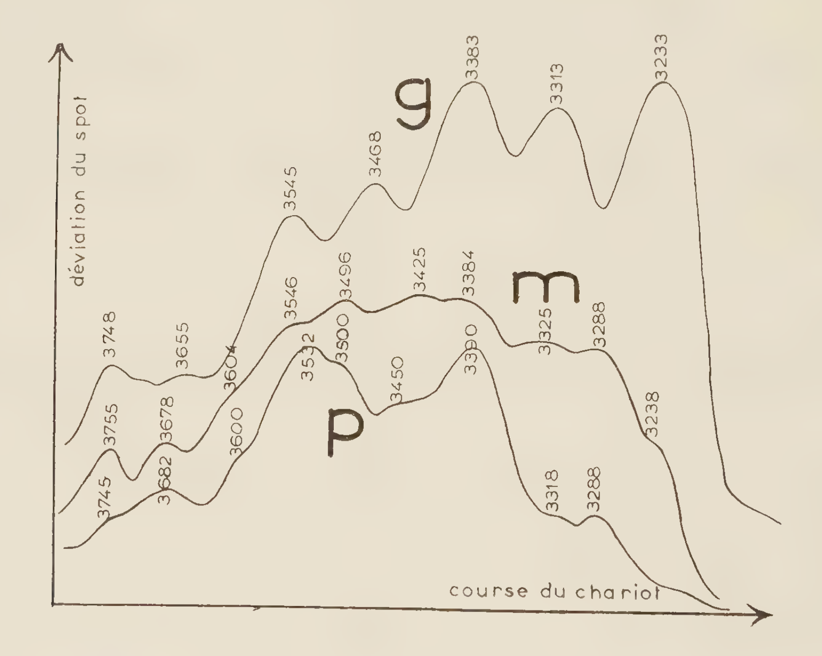
([1]) P. Pesteil, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1384.

([2]) P. Pesteil, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 150.

([3]) P. Pesteil, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 235.

fixation du radical —CH_2— entraîne ou non l'apparition ou l'exaltation de bandes invisibles dans le cas du diphényle et parallèles à la largeur M de la molécule.

Nous avons étudié la polarisation du spectre de fluorescence d'un parallélépipède de fluorène dont les arêtes étaient parallèles aux trois axes de l'ellipsoïde des indices *p*, *m*, *g*. La structure du cristal a été déterminée par Iball ([4]); les molécules, au nombre de quatre dans la maille, ne sont pas planes : les plans des deux noyaux font avec la liaison C—C qui les joint un angle de 20° environ. Si l'on appelle L la direction de cette liaison, M la normale à L dans le plan moyen de la molécule et N la normale au plan (L, M), les résultats de Iball montrent que L fait avec l'axe *g* un angle de 15° et que M fait un angle de 33° avec *m*. En gros, on peut dire que les trois directions L, M, N sont respectivement voisines des axes *g*, *m*, *p* de l'ellipsoïde des indices. Cette disposition est favorable à la séparation de plusieurs spectres de types de symétrie différents.



Nous reproduisons ci-dessus les enregistrements des spectres obtenus au microphotomètre de Challonge. Les courbes *g*, *m* et *p* représentent respectivement les composantes sur *g*, *m* et *p* des spectres de fluorescence de la molécule de fluorène. Ces composantes sont différentes et l'on a la suite suivante : $Ig > Im > Ip$ (I : intensité). Comme dans le cas de l'acénaphtène, le spectre *m* qui correspond à une transition parallèle à M

([4]) *Kristallogr.*, (A), 94, 1936, p. 397.

est plus diffus que le spectre *g* qui provient principalement d'une transition parallèle à L. Cependant, puisque L, M et N ne sont pas exactement parallèles à *g*, *m* et *p*, respectivement, les trois spectres ont certaines bandes en commun. La forme du spectre *p* est curieuse, car, si la bande 3 390 Å a la même origine que la bande 3 383 Å du spectre *g*, on ne voit pas bien pourquoi la bande 3 233 Å n'apparaît pas fortement dans *p*; cela tend à montrer que le spectre *p* est différent des deux autres; le fluorène serait le premier cas connu d'une molécule aromatique simple ayant une transition parallèle à N; il est vrai que la molécule n'est pas plane et que les deux noyaux font entre eux un angle de 40°.

L'interprétation des trois spectres prête à discussion; on peut en effet avoir les possibilités suivantes :

1° Une seule transition électronique permise parallèle à L, qui aurait son origine vers 3 233 Å; elle serait accompagnée, dans le spectre *g*, de vibrations totalement symétriques et dans les spectres *m* et *p* de vibrations dont le produit avec la transition électronique donnerait des transitions de symétries différentes.

2° Trois transitions électroniques, dont les origines se situeraient vers 3 233 Å, 3 288 Å et 3 390 Å; ces trois transitions étant accompagnées de vibrations totalement symétriques.

3° Deux transitions électroniques seulement; l'une, dont le dipole est parallèle à M, aurait son origine à 3 288 Å; elle serait accompagnée de vibrations totalement symétriques. L'autre, dont l'origine serait à 3 332 Å, se combinerait avec des vibrations totalement symétriques pour le spectre *g* et avec des vibrations d'un autre type pour le spectre *p*.

Il est difficile de se prononcer car les bandes sont trop larges pour permettre une détermination précise des fréquences de vibration. Des mesures à 2° K sont en cours; l'étude approfondie, en lumière polarisée, de la structure vibrationnelle indiquera sans ambiguïté la solution à choisir.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure au compteur proportionnel du rapport capture* L/*capture* K *de* ^{79}Kr. Note (*) de MM. **Michel Langevin** et **Pierre Radvanyi**, présentée par M. Frédéric Joliot.

On a mesuré le rapport capture L/capture K de ^{79}Kr introduit comme source gazeuse dans un compteur proportionnel rempli de propane. On obtient $\lambda_L/\lambda_K = 0,25 \pm 0,03$. Ce résultat, qui confirme des mesures antérieures faites à la chambre de Wilson, est en désaccord avec les prévisions théoriques.

Une étude de la capture L du krypton 79 faite par l'un de nous (1) à la

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) P. Radvanyi, *Comptes rendus*, 235, 1942, p. 428.

chambre de Wilson avait donné un rapport capture L/capture K = 0,27 ± 0,09 très supérieur à la valeur théorique de 0,10. Devant ce désaccord, il semblait bon de refaire cette mesure en utilisant une autre technique expérimentale. La méthode se prêtant le mieux à une telle expérience paraissait être le compteur proportionnel qui avait déjà été utilisé par Pontecorvo et al. (2) pour la mise en évidence de la capture L_I de ^{37}A.

Nous avons donc construit un compteur proportionnel de 45 cm de long, dont 35 cm de longueur utile, et de 8,4 cm de diamètre pour pouvoir travailler avec une source gazeuse. Pour éliminer l'effet de bout nous avons utilisé des tubes de champ préconisés par Cockroft et Curran (3), et avons employé une construction analogue à la leur pour les extrémités du compteur. Les tubes et le fil sont maintenus centrés par des entretoises de teflon. Le fil est en molybdène de 8/100e de millimètre de diamètre.

Le cylindre extérieur du compteur est porté à une tension négative fournie par une alimentation de haute tension stabilisée à 1/10 000e pouvant donner jusqu'à 5 000 V. Les impulsions du compteur passent dans un amplificateur linéaire non saturable (4) dont les constantes de temps de différentiation et d'intégration sont de 10^{-6} s. Les impulsions sont ensuite comptées dans des bandes d'énergie constantes par un analyseur d'impulsions (5) associé à une échelle de 1 000.

La capture K se manifeste par des électrons Auger et des photons de la série K du brome et tous les processus de réarrangement atomique en cascade. La capture L se manifeste par des électrons Auger L et par des photons L en très faible proportion (environ 3 %) (1) et le réarrangement consécutif. Les raies de conversion présentes sont très faibles (6). Il n'est pas possible, sans travailler à haute pression, d'absorber tous les photons K dans le volume du compteur, même avec un gaz lourd. Mais on peut s'arranger pour que seule une proportion très faible de photons K soit absorbée dans le compteur : nous avons utilisé pour cela un remplissage de propane, gaz dont les atomes constitutifs ont un Z petit, mais ayant une grande densité ce qui réduit l'effet de paroi dû aux électrons.

Dans ces conditions une proportion kR_K des captures K contribue à la raie L, k étant la proportion des photons K_α dans l'ensemble de la série K et R_K étant le rendement de fluorescence correspondant à la couche K. Le reste de la raie L est dû à la capture L. On mesure ainsi la capture L totale et la capture K totale.

---

(2) B. Pontecorvo, D. H. W. Kirkwood et G. C. Hanna, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 982.

(3) *Rev. Sc. Inst.*, 22, 1951, p. 37.

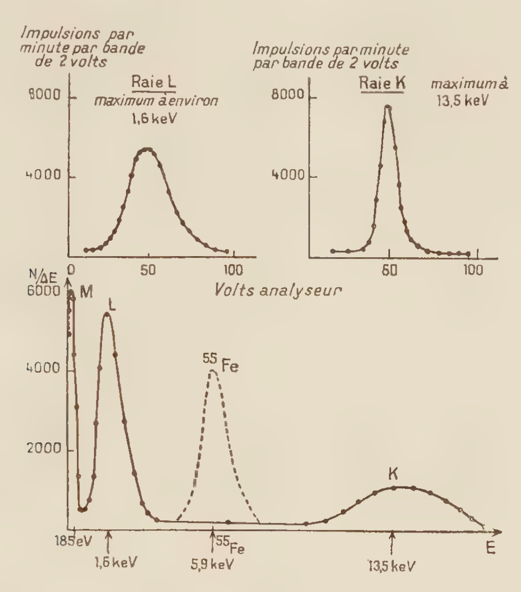
(4) F. I. Magee, P. R. Bell et W. H. Jordan, *Rev. Sc. Inst.*, 23, 1952, p. 30.

(5) M. Langevin, G. Allard et G. Corbé, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 691.

(6) I. Bergström, *Arkiv för Fysik*, 5, n° 14, 1952, p. 191.

Pour purifier le propane, le compteur est en circuit fermé avec un four à calcium maintenu à 300° environ.

^{79}Kr (34,5 h) était obtenu à partir de bromure de sodium irradié en deutons puis dissous sous vide (7). Un courant de propane entraînait ^{79}Kr dans le compteur. Nous avons utilisé une pression de propane de 66,4 cmHg, ce qui nécessite une tension sur le compteur de 4230 V.



Raies L et K de ^{79}Kr (34,5 h) et raie étalon de ^{55}Fe rapportées à la même échelle. (La raie K doit être en majeure partie simple, d'énergie 13,5 keV. La raie L doit être la somme de 3 raies : L_{I} (1,8 keV) L_{II} (1,6 keV) et L_{III} (1,55 keV). Les photons K_{α} de Mn émis par la source de ^{55}Fe ont une énergie de 5,9 keV).

Les raies K et L obtenues ont une résolution convenable pour une source gazeuse et se détachent considérablement l'une de l'autre ainsi que du fond continu (dû surtout aux β^{+}). Le bruit de fond est très petit : il semble que l'on puisse descendre en énergie jusqu'à la raie $M_{II,III}$(185 eV). La surface des raies K et L décroît bien avec la période de ^{79}Kr. Nous les avons étalonnées en énergie avec la raie due aux photons K émis par une source extérieure de ^{55}Fe.

Si N_L et N_K sont les intensités des deux raies on a :

$$\frac{\text{capture L}}{\text{capture K}} = \frac{N_L}{N_K}(1{,}02)(1 - R_K) - k R_K,$$

1,02 est un facteur de correction pour tenir compte de l'absorption de quelques photons K, et de l'échappement de quelques photons L à la pression de propane utilisée. La surface des raies est mesurée par planimétrie.

(7) P. Radvanyi, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1275.

On obtient :

$N_L = 33\,000$ impulsions/mn, $N_K = 19\,850$ impulsions/mn.

Prenant $k = 0,84$ et $R_K = 0,57$ (1), on a :

$$\frac{\text{capture L}}{\text{capture K}} = 0,25 \pm 0,03.$$

Ce résultat confirme et précise celui obtenu à la chambre de Wilson. Si les valeurs de k et de R_K utilisées sont correctes, il y a là un désaccord sérieux avec la théorie actuelle (8) qui donne 0,10 pour ^{79}Kr, émetteur β^+, dont les transitions principales sont permises (6), (9).

Il n'a pas été possible jusqu'à présent d'expliquer ce désaccord.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Entraînement de* K *par* NO_3Na *cristallisé en solution. Application au dosage radiochimique de* Na *dans* NO_3K. Note (*) de M. **Jules Pauly**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Le nitrate de sodium entraîne en cristallisant une quantité de NO_3K proportionnelle à la concentration avec un coefficient de fractionnement : $k = 0,019$. Le dosage radiochimique d'une faible proportion de Na dans NO_3K est mis au point en mettant à profit la différence d'entraînement par NO_3Na des isotopes ^{24}Na et ^{42}K produits par irradiation de l'échantillon initial. La limite du procédé est de 10^{-2} % de NO_3Na.

Dans une Note précédente (1) nous avons étudié l'entraînement du sodium par NO_3K cristallisé en phase aqueuse : dans les cristaux la teneur en impureté, proportionnelle à la concentration de la solution, est exprimée par

$$e = kR, \quad (1)$$

$k = 2,1 \cdot 10^{-3}$ étant le coefficient de fractionnement.

Nous nous proposons maintenant d'étudier le système opposé : la fixation de l'ion K dans NO_3Na.

L'indicateur radioactif employé, le ^{42}K, de période 12,4 h, est produit par irradiation du potassium naturel à la pile atomique de Châtillon. La cible doit être rigoureusement exempte de sodium, afin d'éviter la formation de ^{24}Na dont l'activité s'ajouterait à celle de ^{42}K. Deux échantillons de sel de potassium pur sont utilisés :

a. NO_3K pour analyse, recristallisé trois fois avec de l'eau bidistillée dans des récipients en silice;

---

(8) M. E. Rose et J. L. Jackson, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1540.

(9) P. Radvanyi, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 289.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1215.

b. CO_3K_2 de Johnson, Matthey et C_0, produit dont la pureté à été contrôlée par spectroscopie. Après irradiation ce carbonate est transformé en nitrate.

Le nitrate de potassium radioactif est introduit dans une solution saturée de NO_3Na, et les cristaux formés par refroidissement sont dissous progressivement selon le procédé décrit précédemment [2]. Les courbes de répartition donnant la teneur en NO_3K en fonction de la distance au centre du cristal sont construites. Elles montrent que les deux échantillons de NO_3K pur mentionnés plus haut donnent le même résultat : nous admettons donc que le rayonnement mesuré provient uniquement de ^{42}K. Deux de ces courbes représentées sur la figure 1 indiquent que l'entraînement est identique pour des petits et des gros cristaux (de 0,3 mm et 1 cm respectivement) et qu'il suit la loi (1) avec $k_{NO_3K} = 0,019$. L'activité spécifique du ^{42}K utilisé étant faible, les mesures portent seulement sur des concentrations assez élevées.

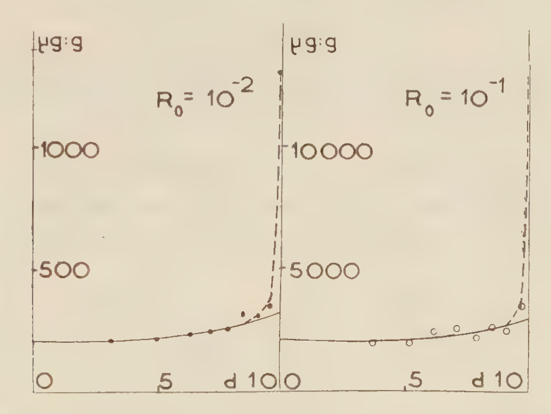


Fig. 1. — Distribution de NO_3K dans les cristaux de NO_3Na.
● petits cristaux, ○ gros cristaux.

Cet entraînement relativement important a déjà été évalué par Retgers [3] et attribué à l'existence d'une forme instable de NO_3K, rhomboédrique, de structure voisine de celle de NO_3Na.

Certaines expériences faites avec du NO_3K contenant du sodium comme impureté donnaient un entraînement plus élevé que celui déterminé plus haut. Ce résultat s'explique par la formation pendant l'irradiation, de ^{24}Na qui au cours de la cristallisation est fixé par NO_3Na plus fortement que ^{42}K ($k_{NO_3Na}/k_{NO_3K} \sim 50$). Ce phénomène a permis de mettre au point un procédé d'analyse radiochimique de faibles quantités de Na dans NO_3K.

Des échantillons de NO_3K pur ($m = 350$ mg) additionnés de quantités connues de NO_3Na comprises entre 1,25 et 2,90 mg sont irradiés aux neutrons lents, puis ils sont introduits dans une solution saturée à 30° contenant 35 g

---

(2) J. Pauly, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2203.

(3) *Z. Phys. Chem.*, **4**, 1889, p. 593.

de NO_3Na. Des cristaux sont alors produits par refroidissement; ils sont dissous par couches successives afin de déterminer l'activité spécifique correspondant aux isotopes ^{24}Na et ^{42}K entraînés dans leur partie centrale. Cette

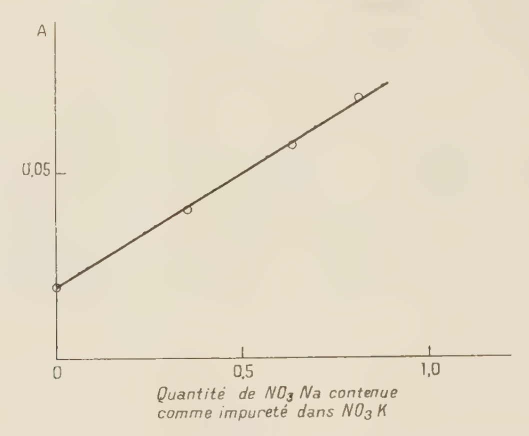


Fig. 2. — Courbe d'étalonnage. A : activité spécifique au centre des cristaux rapportée à l'activité par gramme de NO_3Na de la solution initiale.

mesure permet de construire la courbe d'étalonnage (*fig.* 2) qui est rectiligne. Sur le tableau suivant nous avons indiqué les teneurs en NO_3Na des échantillons à doser et les valeurs obtenues par cette méthode.

A doser.	Trouvé.
0,35 % $NaNO_3$	0,34 % $NaNO_3$
0,63 % »	0,62 % »
0,81 % »	0,83 % »

Ce procédé d'analyse permet d'apprécier une proportion de NO_3Na dans NO_3K égale à 10^{-4}. Au-dessous de cette valeur il ne s'applique plus, car l'entraînement de ^{24}Na est masqué par celui de ^{42}K.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusion de* $^{42}K^+$, $^{86}Rb^+$, $^{110}Ag^+$ *dans des cristaux de* ClNa. Note (*) de M. **Marius Chemla**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Le coefficient de diffusion de $^{42}K^+$, $^{86}Rb^+$, $^{110}Ag^+$, dans des monocristaux de ClNa a été mesuré à des températures comprises entre 600 et 750° C.

Les droites représentant LogD en fonction de 1/T sont parallèles, aux erreurs d'expérience près, pour tous les cations monovalents et l'énergie d'activation commune est de 1,9 eV.

Dans le cadre d'une étude systématique de la diffusion dans des cristaux de ClNa, nous avons mesuré, au cours d'un travail antérieur [1] la vitesse de

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) M. Chemla, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 484.

pénétration dans le réseau de l'ion Cs^+ à différentes températures. Par la suite, l'étude de l'enrichissement isotopique (²) effectuée en collaboration avec M. P. Süe au moyen de ^{22}Na et ^{24}Na, avait montré l'influence de la variation de masse sur le coefficient de diffusion. Nous nous sommes maintenant proposé de faire migrer, dans le chlorure de sodium, des cations monovalents de grosseur différente.

Les cations étudiés sont K^+, Rb^+, Ag^+ suivis à l'aide de leurs isotopes radioactifs ^{42}K, ^{86}Rb et ^{110}Ag de périodes respectives 12,4 h, 19,5 j, 270 j; ceux-ci sont obtenus par irradiation des isotopes naturels avec des neutrons lents; de ce fait, les activités spécifiques sont faibles, et la diffusion n'a pu être étudiée que dans un intervalle restreint de température voisin du point de fusion de ClNa.

Les expériences ont été conduites suivant une technique déjà décrite : les radioéléments, transformés en chlorures, sont déposés en couche mince par sublimation sur des monocristaux de ClNa; puis ils sont soumis à la diffusion pendant des temps variables à différentes températures; leur répartition est ensuite déterminée en découpant les cristaux au microtome et en mesurant l'activité a des tranches; les coefficients de diffusion sont déduits de la droite représentant Log a en fonction du carré x^2 de la distance à la surface. Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés sur le tableau :

t° C.	D(K^+) (cm²/s).	t° C.	D(Rb^+) (cm²/s).	t° C.	D(Ag^+) (cm²/s)
640	$4,8.10^{-10}$	632	$3,6.10^{-10}$	575	$5,53.10^{-10}$
670	$8,6.10^{-10}$	677	$1,3.10^{-9}$	612	$1,4.10^{-9}$
715	$2,3.10^{-9}$	715	$3,1.10^{-9}$	656	$5,4.10^{-9}$
748	$5,6.10^{-9}$	762	$9,2.10^{-9}$	691	$1,3.10^{-8}$
				726	$3,2.10^{-8}$

Sur la figure ont été portées les valeurs de Log D pour les ions Na^+ (³), K^+, Rb^+, Cs^+ (¹) et Ag^+ en fonction de $1/T$. Les droites obtenues sont à peu près parallèles, ce qui donne aux énergies d'activation des valeurs très voisines soit pour les ions précités, 1,80, 1,92, 1,98, 1,85 et 2,0 eV respectivement. Il semble donc que le potentiel de répulsion influe peu sur l'énergie de transfert des ions vers les lacunes.

La figure montre en outre qu'à une température donnée le coefficient de diffusion des ions alcalins Na, K, Rb, Cs, augmente avec la grosseur de l'ion; ce résultat semble être associé à la variation de la fréquence d'oscillation avec le potentiel de répulsion qui croît comme une puissance élevée du rayon ionique (⁴). Cette interprétation n'est pas valable pour Ag^+ dont le rayon

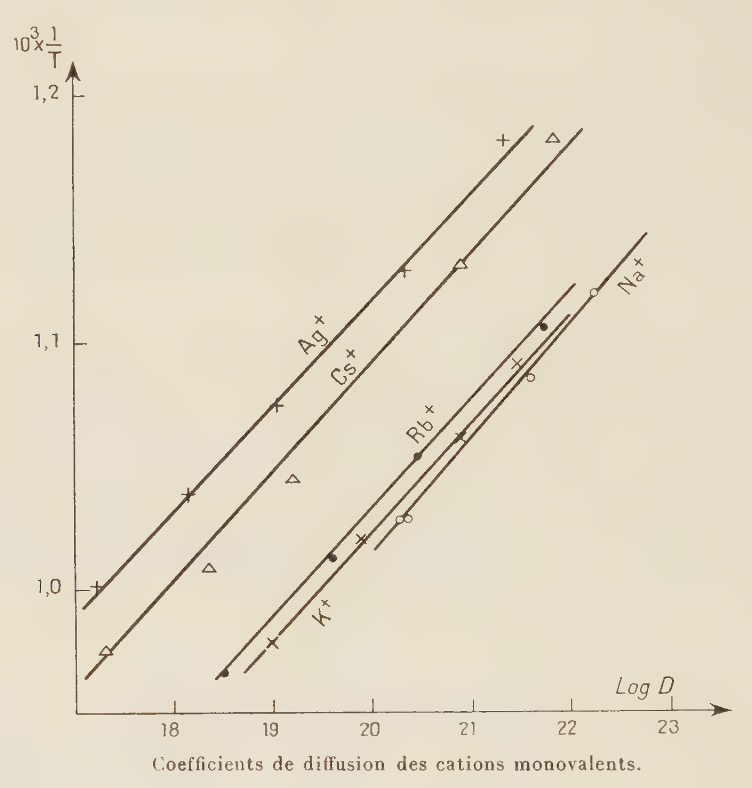
---

(²) M. Chemla et P. Süe, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2397.

(³) Mapother, Crooks et Maurer, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1231.

(⁴) Born et Mayer, *Z. Physik*, 75, 1932, p. 1.

ionique (1,26 Å) est compris entre celui de Na^+ (0,95 Å) et celui de K^+ (1,33 Å); cette anomalie s'expliquerait par l'importance considérable que prend l'énergie de Van der Waals [5] par suite de la structure électronique particulière de cet ion.



Coefficients de diffusion des cations monovalents.

Dans des expériences complémentaires, nous avons étudié la migration de K, Rb et Ag sous l'influence d'un champ électrique suivant la méthode décrite précédemment. Les courbes de répartition sont analogues à celles obtenues pour Cs. Les mobilités V ainsi mesurées obéissent à la relation d'Einstein $V/D = e/kT$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence par l'effet Raman de la formation de chlorobromoiodures de germanium lorsqu'on mélange les tétrachlorure, tétrabromure et tétraiodure de germanium.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Delwaulle**, transmise par M. Jean Cabannes.

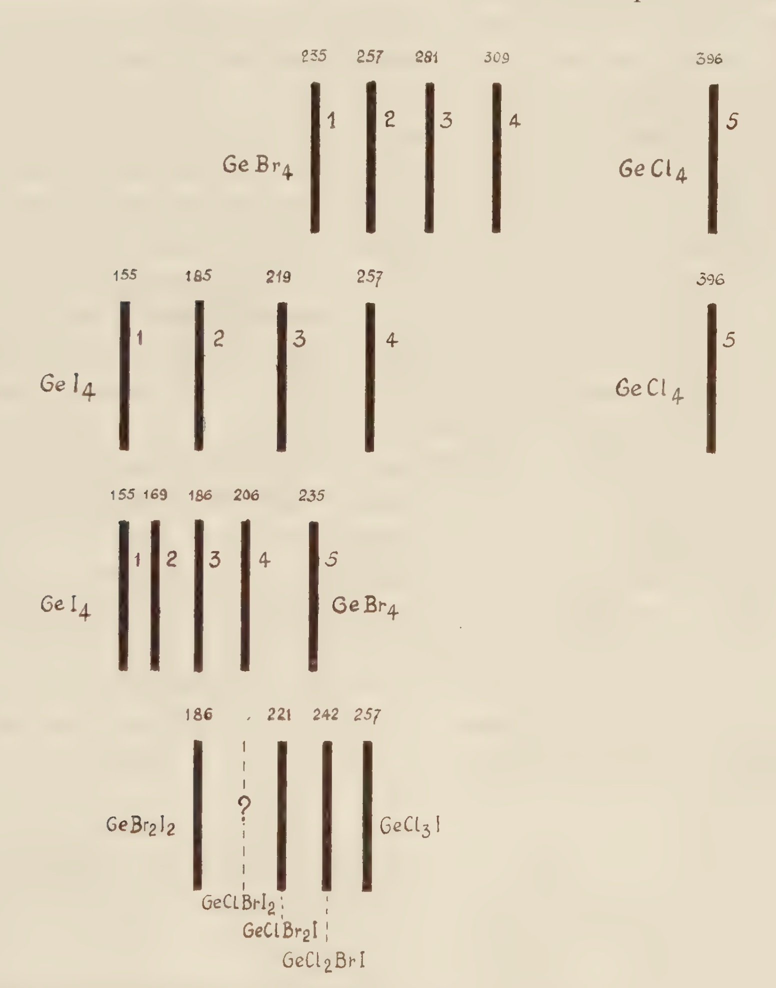
On a vu qu'en mélangeant deux à deux les tétrachlorure, tétrabromure et tétraiodure de germanium on obtenait par des réactions équilibrées la forma-

---

(5) Jost et Nehlep, *Z. Physik. Chem.*, B 32, 1936, p. 1.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

tion d'halogénures mixtes (¹), (²), (³). Ces molécules ont été mises en évidence par l'étude du spectre Raman des différents mélanges de type $GeX_4 + GeY_4$. Nous avons déterminé la plupart des fréquences des chlorobromures (¹). Celles de $GeCl_3I$ sont δ_{12}, 104; δ_3, 148; δ_{45}, 153; ν_1, 257; ν_4, 408; ν_{23} vers 450 cm^{-1}. Celles de GeI_4 : δ_{12}, 56; δ_{345}, 83; ν_1, 155; ν_{234}, 263. Pour les autres chloroiodures et pour les bromoiodures on ne peut identifier avec certitude que les fréquences ν_1. Ces fréquences correspondent à la vibration la plus symétrique de ces molécules, ce sont des raies fines, fortes, et presque complètement polarisées donc très faciles à identifier. Le tableau donne ces fréquences.



Fréquences ν_1 des chlorobromures, des chloroiodures, bromoiodures et des chlorobromoidures de germanium en cm^{-1}.

(¹) M.-L. Delwaulle et F. François, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1229.

(²) M.-L. Delwaulle, M.-B. Buisset et M. Delhaye, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5768.

(³) M.-L. Delwaulle, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 20, 1953, p. 562.

J'ai maintenant entrepris l'étude du liquide obtenu en mélangeant $GeCl_4$, $GeBr_4$ et GeI_4 dans le but d'identifier, à côté des chlorobromures, chloro-iodures et bromoiodures qui prennent évidemment naissance, la présence de chlorobromoiodures. L'examen du tableau nous montre que la raie ν_1 se rapproche de l'excitatrice quand on remplace un halogène par un autre plus lourd. Les trois chlorobromoiodures : $GeClBrI_2$, $GeClBr_2I$, $GeCl_2BrI$ doivent avoir leur fréquence ν_1 comprises entre celle de $GeBr_2I_2$ (186) et celle de $GeCl_3I$ (257). Dans cette région il n'y aura aucune des fréquences de déformation δ des molécules présentes dans le mélange car ces fréquences se situent entre 56(δ_{12} de GeI_4) et 172(δ_{345} de $GeCl_4$). Il n'y aura pas non plus de fréquences de valence autres que ν_1 car elles se situent entre 263(ν_{234} de GeI_4) et 453(ν_{234} de $GeCl_4$).

Les résultats obtenus sont les suivants. Quand les mélanges contiennent un excès de $GeCl_4$ on repère une raie nouvelle assez forte, fine et très polarisée à 242 cm^{-1} elle caractérise certainement $GeCl_2BrI$ puisqu'elle est située entre 257(ν_1 de $GeCl_3I$) et 219(ν_1 de $GeCl_2I_2$). Dans les mélanges riches en $GeBr_4$ une raie assez forte fine et trés polarisée 221 cm^{-1} doit être attribuée à $GeClBr_2I$. Elle pourrait ne pas se séparer de 219, (ν_1 de $GeCl_2I_2$) mais avec un excès suffisant de $GeBr_4$ il ne doit pas subsister de $GeCl_2I_2$ dans le mélange. Les mélanges très riches en GeI_4 sont plus difficiles à étudier : ils sont moins fusibles, plus colorés et les fréquences Raman sont plus près les unes des autres. $GeClBrI_2$ devrait se caractériser par une fréquence ν_1 comprise entre 186 (ν_1 de $GeBr_2I_2$) et 219 (ν_1 de $GeCl_2I_2$). Je pense que cette fréquence est trop voisine de 206 (ν_1 de $GeBr_3I$) pour qu'on puisse l'identifier avec certitude.

L'analyse complète des mélanges préparés à partir des trois halogénures est difficile. On note en particulier la coïncidence des fréquences ν_1 de $GeClBr_3$ et de $GeCl_3I$ ainsi que celles de $GeBr_2I_2$ et de $GeClI_3$. On peut cependant être sûr de la formation des deux chlorobromoiodures $GeCl_2BrI$ et $GeClBr_2I$, le troisième $GeClBrI_2$ doit se former aussi mais sa fréquence ν_1 ne se distingue pas de celle de $GeBr_3I$ (*voir* le tableau).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'adsorption des gaz sur le phénomène d'adhésion dans le frittage des poudres métalliques.* Note (*) de M. **Joseph Maurer**, présentée par M. Louis Hackspill.

On peut mettre en évidence une variation de l'adhésion des grains, au premier stade du frittage d'une poudre métallique, en relation avec l'atmosphère gazeuse en présence. Cet effet est lié à l'adsorption des gaz à la surface du réseau cristallin superficiel.

Nos études antérieures sur la stabilité du réseau cristallin superficiel

(*) Séance du 21 décembre 1953.

du solide, en fonction des gaz adsorbés ([1]), nous ont engagé à étudier cette influence des gaz sur la formation de liaisons entre les grains d'une poudre, au cours du phénomène de frittage.

Dans les premières manifestations du frittage, au stade de l'adhésion ([2]), l'accroissement d'amplitude de vibration des atomes, causé par l'élévation de température, entraîne des interactions de champs de force, dont résulte, après refroidissement, une certaine cohésion de la masse. Pour limiter l'étude au simple effet d'adhésion, l'examen ne pouvait porter que sur des poudres non comprimées et chauffées à une température relativement basse.

Pour pouvoir saisir, d'une façon précise, un accroissement même faible des propriétés mécaniques, nous avons mesuré la charge nécessaire pour enfoncer une aiguille, à une profondeur constante, au centre d'un cylindre de poudre, ayant subi ces différents traitements thermiques. La précision des mesures était de l'ordre de 2 %.

Nous avons utilisé, pour cette étude, une poudre de cuivre, passant au tamis de 300, provenant de la réduction de l'oxyde. Immédiatement avant l'utilisation, cette poudre subissait une nouvelle réduction par l'hydrogène très pur à 200°, pendant 30 mn; elle était ensuite dégazée pendant 10 mn dans un vide de 5.10^{-6} mmHg. Le frittage était effectué pendant 20 mn à une température constante comprise entre 200 et 600° C, dans les différentes atmosphères gazeuses, rigoureusement exemptes d'oxygène et soigneusement desséchées.

Les gaz utilisés sont He, H_2, Ne, N_2, A. Les recuits ont aussi été effectués sous un vide de 5.10^{-6} mmHg. Les résultats obtenus sont résumés dans les courbes ci-après. L'examen de ces courbes conduit aux conclusions suivantes :

1. L'allure générale des courbes est analogue pour les différents gaz; la charge nécessaire pour une pénétration constante, augmente régulièrement avec la cohésion de la masse, en fonction de la température de frittage. (*fig.* 1).

2. L'adhésion entre les grains, c'est-à-dire le nombre de liaisons, varie suivant la nature du gaz en présence (*fig.* 1).

3. Pour *un degré de cohésion donné, la température de frittage est une*

([1]) J. MAURER, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1773; H. FORESTIER et J. MAURER, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2196; H. FORESTIER et J. MAURER, *Symposium International sur la Réactivité des solides*, Götheborg, 1952; H. FORESTIER J. MAURER, J.-P. KIEHL et P. STAHL, *Plansee Proceedings*, 1952, p. 8.

([2]) F. SAUERWALD, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1922, p. 122-277 et *Kolloïd Z.*, 104, 1943, p. 144-160; G. TAMMANN, *Z. Angew. Chem.*, 39, 1926, p. 869; G. HUTTIG, *Z, Anorg. Allg. Chem.*, 247, 1941, p. 222; W.-E. KINGSTON, *The Physics of Powder Metallurgy*, p. 1-25. Mc. Graw Hill Book Company, 1951; E. CREMER, *Plansee Proceedings*, 1952, p. 140.

fonction décroissante de la température de liquéfaction du gaz utilisé (*fig.* 2); l'énergie calorifique nécessaire pour atteindre un degré de frittage déterminé est d'autant plus faible que le gaz est plus adsorbé. Nous remarquons cependant une anomalie dans le cas de l'hydrogène. Elle peut-être attribuée à la réduction, par l'hydrogène dissous, d'oxyde occlus dans la masse, ce qui entraîne, d'après Garner (3) et Ransley (4) une augmentation de la surface et une désorganisation locale de la structure réticulaire; ces conditions deviennent particulièrement favorables au frittage. Des mesures de conductibilité électrique confirment cette hypothèse.

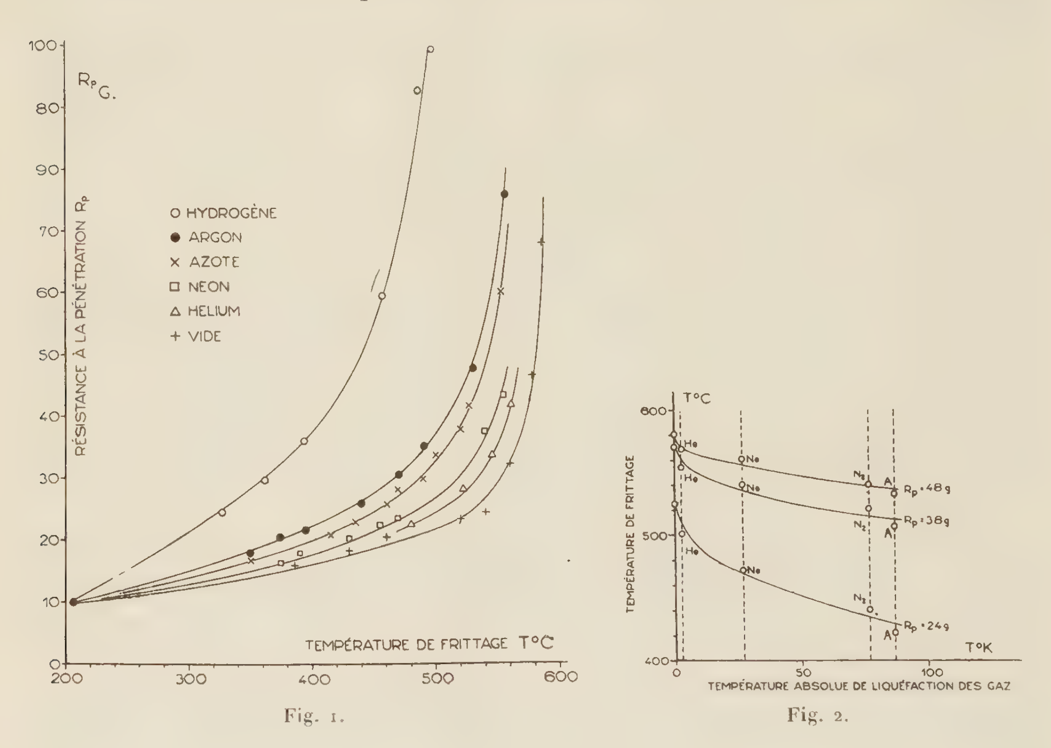


Fig. 1.

Fig. 2.

En ce qui concerne les recuits effectués dans les autres gaz, l'observation au microscope, les analyses aux rayons X et par diffraction électronique permettent de préciser qu'aucun changement d'ordre structural n'est intervenu dans les poudres traitées, par rapport à la poudre initiale. D'après les mesures picnométriques, le volume réel ne manifeste, en outre, pas de variations. Seul le phénomène de diffusion de surface semble donc intervenir dans les expériences que nous avons effectuées.

Loin de diminuer les aptitudes au frittage, les gaz adsorbés semblent donc favoriser l'adhésion entre grains au premier stade du frittage d'une

(3) Colloque international, *Réactions dans l'état solide*, Paris, 1948.

(4) *J. Inst. Metals*, 1939, p. 65.

poudre métallique, en augmentant la mobilité des atomes à la surface du solide.

Ces résultats peuvent être mis en parallèle avec les phénomènes antérieurement mis en évidence ([1]); l'effet observé semble bien lié à une variation de stabilité du réseau cristallin superficiel du solide.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la pulvérisation cathodique des solutions électrolytiques.* Note de Mme **Geneviève Darmois**, présentée par M. Eugène Darmois.

M. P. Barret a étudié récemment très en détail ([1]) le phénomène qu'il appelle « pulvérisation par l'étincelle anodique ». Une étincelle jaillit dans l'air entre un métal et une solution électrolytique ; si la solution est anode, il ne se passe rien de particulier ; si le métal au contraire est anode et la solution suffisamment concentrée, le liquide est vaporisé en fines gouttelettes qui ont très sensiblement la composition de la solution. Le mécanisme de cette pulvérisation est encore assez obscur ; toutefois M. Barret propose d'admettre qu'une certaine concentration de charges libres négatives se formerait au pied de l'étincelle dans la solution.

Dans la discussion qui a suivi l'exposé de M. Barret, M. E. Darmois a fait remarquer ([2]) que cette pulvérisation est très analogue à celle de la cathode métallique dans les tubes de Geissler. Le maintien de l'étincelle exige une émission d'électrons par la cathode et, dans les deux cas, cette émission s'accompagne d'une projection de la matière de la cathode. M. Darmois compare la quantité p de solution vaporisée par une charge élémentaire à celle p' qui correspond à un ion Cl^- dans HCl. Pour diverses concentrations de HCl, le tableau suivant donne p, p', le rapport $R = p/p'$ et le quotient R/C.

C (moles l).	p (g électron).	p' (g Cl)	R	$\frac{R}{C}$.
0,25	$4,32.10^{-20}$	$0,67\ 10^{-20}$	6,5	26
0,50	7,52 »	0,33 »	22,3	44,6
1	10,4 »	0,17 »	61	61
2	13,92 »	0,086 »	161	80,5
3	15,68 »	0,056 »	268	90
4	16,16 »	0,044 »	364	91

L'augmentation de R avec C montre que le nombre des charges négatives disponibles par Cl^- diminue considérablement. M. Darmois propose d'admettre une formation d'associations de Bjerrum (H^+Cl^-). Je vais montrer que les deux hypothèses de M. Barret et de M. Darmois sont compatibles.

([1]) P. Barret, *Colloque d'Électrochimie du C. N. R. S.*, mai 1952, p. 57; *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air* n° N. T. 48.

([2]) E. Darmois, *Colloque d'Électrochimie du C. N. R. S.*, p. 63.

Nous admettrons que les gouttes sont extraites de la solution par impact des ions positifs. Ceux-ci sont des ions d'azote ou d'oxygène dont le rayon est à peu près 1,5 Å; à leur périphérie et en particulier au point d'impact sur la solution le champ est $4,8.10^{-10}/2,25.10^{-16} = 2,1.10^6$ U.E.S. La densité électrique qui correspond à ce champ sur un conducteur est

$$\sigma = 2,1.10^6/4\pi = 1,68.10^5.$$

On peut supposer que les gouttes emporteront une densité σ' au plus égale à σ.

On peut calculer autrement cette densité σ'. La masse des gouttes est sensiblement $(4/3)\pi r^3$; elles sont formées d'une solution de concentration C où la charge des ions Cl^- est $q = 3.10^{11}\,mC$ U.E.S. Le tableau ci-dessus, établi d'après les données de M. Barret, montre que la « charge effective » est réduite dans le rapport R; elle serait alors $q' = 4\pi\, 10^{11} r^3\, C/R$. Si l'on suppose que cette charge effective est produite par la densité σ', on a

$$4\pi r^2 \sigma' = q', \qquad \text{soit} \quad \sigma' = 10^{11} r \frac{C}{R}.$$

D'après M. Barret, le diamètre moyen des gouttes est à peu près indépendant de C et voisin de 1 μ, soit $r = 0,5.10^{-4}$ cm. Pour HCl la valeur de R/C varie de 26 à 90 d'après le tableau; ces valeurs donnent respectivement $\sigma' = 2.10^5$ et $0,55.10^5$ c'est-à-dire des nombres qui sont tout à fait de l'ordre de σ. La charge des gouttes a été mesurée par M. Barret; on la trouve très faible et positive. Il est vraisemblable que la goutte une fois sortie est neutralisée très rapidement par les ions +; son champ est en effet extrêmement intense.

On peut retrouver l'ordre de grandeur de la densité par un autre procédé. Dans le cas de HCl, les ions négatifs sont des ions Cl^- dont le rayon « à sec » est $a = 1,8$ Å. Serrés les uns contre les autres au maximum dans un arrangement plan, il y en aurait $1/2a^2\sqrt{3}$ par centimètre carré, d'où la charge $4,8.10^{-10}/2(1,8)^2\sqrt{3}.10^{-16} = 4,3.10^5$. La valeur de cette densité est de nouveau du même ordre. L'arrangement n'est pas plan, mais sphérique; entre les ions Cl^- peuvent s'insérer des molécules d'eau, d'où la possibilité d'un σ' un peu inférieur à la valeur précédente.

En résumé l'appel des charges, dans la surface se ferait comme le suppose M. Barret; d'autre part ne pourraient être appelées que les « charges libres » au sens de la théorie de Bjerrum, ce qui n'exclurait pas une augmentation de concentration au pied de l'étincelle. Il reste encore beaucoup de particularités à expliquer, comme par exemple la taille des gouttes. Nous espérons faire avancer un peu la question en comparant, comme l'a proposé M. Darmois, la pulvérisation des solutions avec celle de la cathode dans la décharge de Geissler.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Extension de la méthode du champ moléculaire self-consistent à l'étude des états à couches incomplètes.* Note (*) de M. **Gaston Berthier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les applications de la méthode du champ moléculaire self-consistent se sont limitées jusqu'ici aux molécules formées de couches électroniques complètes. Dans cette théorie la fonction d'onde Ψ d'un tel système est représentée par un déterminant construit à partir de fonctions monoélectroniques ψ_i, composées d'une orbitale φ_i multiplié alternativement par la fonction de spin α ou β. On peut employer sans difficultés la méthode de Fock pour déterminer les orbitales φ_i, car celles-ci vérifiant le même système d'équations linéaires quel que soit le spin, sont toutes orthogonales. Il n'en est pas de même quand on veut garder la même représentation pour les molécules ne possédant pas le même nombre d'électrons de spins α et β : comme les orbitales doublement et simplement occupées sont déterminées par deux systèmes d'équations différents, les deux familles d'orbitales ne sont pas en général orthogonales, si bien que la condition d'orthogonalité imposée aux fonctions ψ_i dans la méthode de Fock n'est plus vérifiée pour toutes les fonctions de même spin [1].

Pour utiliser la méthode du champ self-consistent dans le cas des molécules à couches incomplètes, nous avons été conduit à abandonner cette représentation, qui n'est plus nécessaire ici puisque les deux groupes d'électrons ne sont plus égaux. Les orbitales sont alors déterminées par deux systèmes d'équations différents, selon qu'elles correspondent à un électron de spin α ou β. L'orthogonalité des fonctions ψ_i qui en dérivent, est assurée par les fonctions de spin quand les spins sont opposés, et par les orbitales φ_i quand les spins sont parallèles. Les équations définissant les orbitales *moléculaires* φ_i associées aux électrons de spins α et β s'écrivent respectivement :

$$\left(\mathrm{H}+\sum_j \mathrm{J}_j-\sum_j^{\alpha} \mathrm{K}_j\right)\varphi_i=e_i\varphi_i$$

et

$$\left(\mathrm{H}+\sum_j \mathrm{J}_j-\sum_j^{\beta} \mathrm{K}_j\right)\varphi_i=e_i\varphi_i.$$

la première sommation s'étendant à tous les opérateurs coulombiens J_j formés à l'aide des orbitales φ_j qui figurent dans Ψ, et la seconde aux opérateurs

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) L. Brillouin, *Les champs self-consistents de Hartree et de Fock*, Hermann, Paris, 1934.

d'échange K_j qui correspondent aux orbitales de même spin que φ_i [2]. L'énergie totale du système a pour valeur :

$$E = \frac{1}{2} \sum_i (I_i + e_i),$$

où I_i est la contribution de l'opérateur H provenant des noyaux.

Cette méthode s'applique immédiatement à l'état fondamental des molécules formées de couches incomplètes représentables par un déterminant unique. Un exemple simple est celui des électrons π du radical allyle, qu'on peut étudier séparément à l'aide des approximations utilisées habituellement pour les hydrocarbures non saturés : les orbitales moléculaires sont représentées par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques $2p\pi$, de charge effective $Z = 3{,}18$, dont les coefficients sont déterminés par les équations de Fock [3]. Les résultats obtenus avec $C - C = 1{,}35$ Å et $\widehat{CCC} = 120°$ sont indiqués ci-dessous :

Orbitales moléculaires.	e_i(eV)(*).	I_i(eV)(*).	Spin.
$\varphi_1 = 0{,}5732\,(\chi_1 + \chi_3) + 0{,}3251\,\chi_2$......	$-\ 2{,}284$	$-\ 19{,}597$	α
$\varphi_2 = 0{,}2014\,(\chi_1 + \chi_3) + 0{,}8510\,\chi_2$......	$-\ 1{,}280$	$-\ 21{,}620$	β
$\varphi_3 = 0{,}7237\,(\chi_1 - \chi_3)$.................	$0{,}602$	$-\ 15{,}190$	α
$\varphi_4 = 0{,}7237\,(\chi_1 - \chi_3)$.................	$15{,}345$	$-\ 15{,}190$	β
$\varphi_5 = 0{,}4830\,(\chi_1 + \chi_3) - 1{,}0338\,\chi_2$......	$17{,}064$	$-\ 14{,}563$	α
$\varphi_6 = 0{,}7219\,(\chi_1 + \chi_3) - 0{,}6709\,\chi_2$......	$18{,}402$	$-\ 12{,}541$	β

(*) à W_{2p} près.

Dans l'état fondamental de la molécule, les trois électrons π du radical allyle occupent les trois premiers niveaux du tableau et possèdent une énergie totale $E = 3\,W_{2p} - 29{,}68$ eV. La répartition des charges électriques autour de chaque carbone est la suivante :

$$q_1 = q_3 = 0{,}9854, \qquad q_2 = 1{,}0292,$$

d'où un moment dipolaire de 0,095 D. Les orbitales non occupées φ_4, φ_5 et φ_6 permettent de calculer les différentes transitions électroniques $N \rightarrow V$; les deux premières ont pour grandeur $3 \rightarrow 5 = 8{,}20$ eV, $2 \rightarrow 4 = 8{,}45$ eV. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues pour l'éthylène, le butadiène ou le fulvène [4]; elles montrent en particulier que le caractère radicalaire de l'allyle ne se traduit pas par un déplacement bathochrome important du spectre, conformément aux indications expérimentales [5].

---

[2] Pour un exposé détaillé de la méthode de Fock, *cf.* P. Gombás, *Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik*, chap. VIII, Birkhäuser. Bâle, 1950.

[3] R. G. Parr et R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **10**, 1950, p. 1338; C. C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 1951, p. 69.

[4] *Cf.* G. Berthier, *J. Chim. phys.* **50**, 1953, p. 344.

[5] Selon W. Moffitt, *Proc. Roy. Soc. A* **218**, 1953, p. 486.

On notera que la méthode précédente s'étend non seulement aux états doublets des radicaux libres, mais encore à tous les états pour lesquels l'hypothèse d'orbitales doublement et simplement occupées entraîne des complications superflues (états excités, etc.).

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la méthode des orbitales moléculaires appliquée à l'étude des liaisons σ (hydrocarbures saturés et leurs dérivés, partie σ des liaisons multiples).* Note (*) de MM. **Camille Sàndorfy** et **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode des orbitales moléculaires a été assez peu appliquée à l'étude des corps saturés et à celle des liaisons σ en général. Hall (¹), Lennard Jones (²) et Brown (³) ont utilisé cette méthode pour l'étude des potentiels d'ionisation et des énergies de dissociation des hydrocarbures saturés.

Les différentes techniques qu'ils proposent reviennent à définir les orbitales moléculaires selon $\varphi_j = \sum_i c_{ij}\xi_i$ si ξ_i représente une orbitale « équivalente » ou « médiante ». Cette formulation convient mal au calcul des énergies d'excitation et à la détermination des charges. Il est alors préférable d'écrire

$$\xi_i = k_{iP}\psi_{iP} + k_{iQ}\psi_{iQ}$$

si ψ_{iP} et ψ_{iQ} sont les hybrides provenant des atomes P et Q et formant la liaison i.

Il vient

$$\varphi_j = \sum_i \sum_R s_{iRj}\psi_{iR}$$

si ψ_{iR} est l'hybride de l'atome R servant à former l'orbitale équivalente associée à la $i^{\text{ième}}$ liaison.

Si E représente la somme des énergies associées aux orbitales les grandeurs

$$q_{iR} = \frac{\partial E}{\partial h_{iRiR}} = \sum_i s_{iRj}^2, \qquad p_{iRi'R'} = \frac{\partial E}{\partial h_{iRi'R'}} = \sum s_{iRj}s_{i'R'j}$$

avec

$$h_{iRi'R'} = \int \psi_{iR}\mathcal{H}\psi_{i'R'}\,d\tau$$

généralisent les éléments de charge et d'indice de liaison habituels dans la théorie des électrons π.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(¹) *Proc. Roy. Soc.*, A **205**, 1951, p. 541.

(²) Lennard Jones et Hall, *Discussion of the Faraday Soc.*, **10**, 1951, p. 18; *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 1951, p. 581.

(³) *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2615.

On peut en dériver une charge d'atome :

$$q_R = \sum_i q_{iR}$$

la somme étant étendue aux différentes liaisons partant de l'atome R. Mais dans le cas des liaisons σ que nous étudions en ce moment il est plus intéressant de définir des charges de liaison

$$q_i = \sum_R q_{iR}$$

la somme étant étendue aux deux atomes P et Q constituant la liaison i, car les hybrides ψ_{iP} et ψ_{iQ} se recouvrent fortement entre les deux noyaux P et Q.

A titre d'exemple nous donnons ci-dessous les résultats du calcul de ces deux types de charge pour une chaîne de liaisons « sigma » CC terminée par un atome quelconque X supposé perturbant le système par effet purement inductif.

Nous avons fait les hypothèses suivantes :

Le terme coulombien du perturbateur est pris égal à $\alpha_c + \beta_{cc}$, α_c étant l'intégrale coulombienne caractérisant un atome de carbone et β_{cc} étant l'intégrale de résonance entre deux hybrides de carbone formant une liaison σ.

Nous introduisons, par ailleurs, une intégrale de résonance : $\beta' = m\beta_{cc}$ entre deux hybrides portées par un même carbone. Nous négligeons les autres intégrales de résonance.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des q_{iR} et q_i pour différentes valeurs de m et pour différentes chaînes carbonées.

Valeurs de de m	Charges q_{ir}	Charges de liaison
± 2	× 1,684 — 0,818 C 1,052 — 0,446 C	× 2,502 C 1,498 C
± 1	× 1,529 — 0,667 C 1,034 — 0,771 C	× 2,196 C 1,805 C
± 0,25	× 1,453 — 0,562 C 1,003 — 0,982 C	× 2,015 C 1,985 C
0	× 1,447 — 0,553 C 1,000 — 1,000 C	× 2 C 2 C
± 0,25	× 1,456 — 0,560 C 1,003 — 0,982 C 1,000 — 0,999 C	× 2,016 C 1,985 C 1,999 C
+ 0,25	× 1,456 — 0,568 C < (1,001 — 0,985 C ; 1,001 — 0,985 C)	× 2,027 C < (1,986 C ; 1,986 C)

On voit que les charges q_{iR} sont alternantes comme dans une chaîne conjuguée. D'ailleurs on voit clairement qu'une chaîne saturée $X-(C)_n$ a formel-

lement même équation séculaire qu'une chaîne d'électrons π correspondant à $X \equiv (C \equiv C)_n$. Mais cette alternance est masquée dès que l'on calcule les charges de liaison q_i. Elle se transforme en une variation monotone et rapidement décroissante au fur et à mesure que l'on s'écarte du perturbateur X supposé ici plus électronégatif que le carbone.

Ces résultats n'ont pas malheureusement d'applications pratiques immédiates car nous n'avons traité que le cas d'un squelette d'hydrocarbure saturé : nous n'avons pas introduit les liaisons CH.

Il est cependant intéressant de noter que l'énergie de première excitation évaluée, pour ce squelette d'après nos résultats théoriques évolue comme la limite des bandes d'absorption déterminée expérimentalement par Klevens et Platt ([4]).

Nous poursuivons actuellement des calculs pour tenir compte des liaisons CH.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Systèmes linéaires séparables.* Note (*) de M. **René Gouarné**, présentée par M. Louis de Broglie.

Donnons des propriétés préliminaires à l'étude des systèmes séparables S, systèmes de n équations linéaires homogènes à n inconnues de la forme $a_{i1}x_1 + \ldots + a_{in}x_n = 0 (1 \leq i \leq n)$ dont h équations s'écrivent

$$a_{jk}x_k + \sum_m a_{jm}x_m = 0 \tag{1}$$

où j et k prennent deux séries de h valeurs, a. b, ..., l et α, β, ..., λ; dans la somme, m prend toutes les valeurs de 1 à n sauf α, ..., λ.

Systèmes séparables. — Soit un système S; sans réduire la généralité admettons un choix d'indices tel que, les séries a, ..., l et α, ..., λ coïncident à l'ordre près avec celle des h premiers entiers. Les variables d'indice inférieur à h sont dites séparées. Par élimination de ces inconnues les relations (1) permettent d'abaisser l'ordre de S. La méthode des orbitales moléculaires ([1]) introduit des systèmes S si l'on donne des indices consécutifs aux atomes indépendants ([2]). S peut être séparable simultanément par rapport à plusieurs groupes de variables. Si toute variable entre dans un groupe et dans un seul, S est complètement séparable par rapport au groupe précédent. Un choix d'indices convenable ramène la matrice des coefficients $\|S\|$ à la forme $\|A_{pq}\|$ avec A_{pq} matrice à p lignes et q colonnes et A_{pp} matrice à un seul élément non nul par ligne et par colonne.

([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 3055.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) Coulson, *Proc. Roy. Soc.*, A. 191, p. 39.

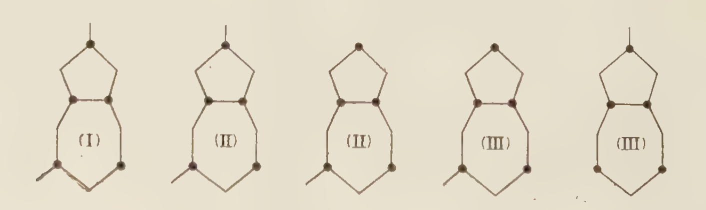
([2]) Gouarné, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 103.

Si $A_{pp} = a_p I_p$ avec A_p scalaire et I_p matrice unité d'ordre p, S est alternant; il est alternant pur si les a_p sont tous égaux ([2]).

Exemple. — Notons $\rho(P)a_{1a}a_{2b}\ldots a_{nl}$ le terme général du déterminant d'une matrice A d'ordre n, P étant la permutation qui transforme la série des n premiers entiers en la série $a, \ldots, l$ et le symbole $\rho(P)$ prenant les valeurs ± 1 selon la parité de P. Supposons que A ait un seul élément non nul par ligne et par colonne, son déterminant se réduit au produit de ces éléments non nuls, et s'écrit par exemple $\rho(P)a_P$. Soit $P = C_1 C_2 \ldots C_p$ l'écriture cyclique de P. La recherche des vecteurs propres de A conduit à un système S complètement séparable par rapport à p groupe d'inconnues, chacun de ces groupes G_i contenant les mêmes variables que le cycle C_i de même indice; le polynome caractéristique prend la forme d'un produit de p polynomes $P_i = (-1)^{\alpha_i - 1}(a_{C_i} - \lambda^{\alpha_i})$ où α_i est le nombre d'objets du cycle considéré. Si A est hermitique ces facteurs sont de degré 2.

Remarque. — On généralise le théorème I donné antérieurement ([2]). Soit S un système séparable par rapport à h inconnues avec $2h > n$ et tel que $\|S\|$ ait la forme $\left\| \begin{matrix} aP_h & B \\ & C \end{matrix} \right\|$ (a, constante; P_h, matrice de permutation d'ordre h; B, matrice à h lignes et $n-h$ colonnes; C ayant $n-h$ lignes et n colonnes) on montre [comme en ([2])] que :

1° *Le polynome caractéristique de $\|S\|$ admet a comme zéro avec un ordre de multiplicité au moins égal à $2h-n$.* Le traitement par la méthode des orbitales moléculaires ([4]) des cinq dérivées (*figure*) illustre cette assertion. Nous supposons quelconques les intégrales d'échange, le recouvrement négligé, les atomes marqués quelconques tandis que les autres ont un même paramètre coulombien α; les atomes du premier groupe étant numérotés de 1 à 5 et les autres de 6 à 13, 12 ou 11 selon qu'il est nécessaire; on conclut du 1° que α est toujours racine de l'équation aux énergies orbitales : avec la multiplicité 3 pour le système I, la multiplicité 2 pour le système II et la multiplicité 1 pour les autres systèmes.



Séparabilité successive. — Par élimination des inconnues séparées à l'aide de (1), S d'ordre n se transforme en un système T d'ordre $n-h$; si T est séparable par rapport à h' inconnues, S est dit successivement séparable par rapport à h, puis h' inconnues. Ainsi un système U d'ordre n, séparable par

rapport à $n-1$ variables est toujours successivement séparable. On a

$$\text{dét}(U) = |\Delta| a_{nn} + \sum_{i=1}^{h} (-1)^{1+i+j} \frac{a_{nj} a_{in} |\Delta|}{a_{ij}} = |\Delta_{nn}|, \tag{2}$$

où $|\Delta|$ est le déterminant des coefficients des inconnues séparées en (1).

Notons Δ_{lm} la matrice obtenue en bordant Δ verticalement par les h premiers termes de la $m^{\text{ième}}$ colonne de $\|S\|$ et horizontalement par les h premiers termes de sa $l^{\text{ième}}$ ligne en inscrivant au croisement a_{lm}; $|\Delta_{lm}|$ a la forme (2).

L'élément d'indice lm ($h < 1 \leq n$ et $h < m \leq n$) de $\|T\|$ est $a_{lm} - \sum_{i=1}^{h} a_{lj} a_{im}/a_{ij}$; il est donc égal à $|\Delta_{lm}|$ si $i+j$ est toujours pair, c'est-à-dire si, dans tout cycle de P, figurent seulement des indices de même parité. [De telles permutations forment, dans le groupe symétrique de degré n, un sous-groupe G d'ordre $(\nu!)^2$ ou $\nu!(\nu+1)!$: il est en effet isomorphe au produit direct S_ν^2 si $n = 2\nu$ ou $S_\nu . S_{\nu+1}$ si $n = 2\nu + 1$.]

Donc pour qu'un système séparable d'ordre n associé à une permutation de G soit successivement séparable par rapport à h et h' inconnues il faut et il suffit qu'il y ait un seul déterminant Δ_{lm} non nul pour une valeur donnée de l'un des 2 indices comprise entre $h+1$ et $h+h'$ inclusivement.

Lemme. — Soit D la matrice construite sur les éléments des lignes de rang $a, \ldots, l$ et des colonnes $\alpha, \ldots, \lambda$ d'une matrice A quelconque d'ordre n. Si m et μ sont des entiers inférieurs à $n+1$ et extérieurs respectivement aux suites précédentes, nous désignons par $D_{m\mu}$ la matrice obtenue en bordant D verticalement par les éléments de la μ^{0} colonne de A contenus dans les lignes de rang $a, \ldots, l$, et horizontalement par les éléments de la $m^{\text{ième}}$ ligne de A contenus dans les colonnes de rang $\alpha, \ldots, \lambda$.

Si les suites précédentes ont chacune h termes on a

$$D^{n-h-1} \,\text{dét}(A) = \text{dét}(D_{m\mu}) \tag{3}$$

où det $(D_{m\mu})$ est le déterminant de la matrice d'ordre $n-h$ dont l'élément d'indices $m\mu$ est $D_{m\mu}$.

D'après (3) si S est successivement séparable par rapport à h et $n-h$ inconnues, on a

$$\text{dét}\, S = \rho(Q)\Delta_Q, \tag{4}$$

où Q est la permutation correspondant à T qui doit appartenir à G; Δ_Q est le produit des Δ_{lm} non nuls.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude aux rayons X des alumines anhydres de transition.* Note de MM. **Robert Tertian, Denis Papée** et **Jacques Charrier**, présentée par M. Paul Pascal.

Nos essais ([1]) sur la décomposition thermique des hydrates d'alumine nous ont permis de faire certaines observations sur la genèse des alumines anhydres dites de transition; ces dernières seront désignées ci-après suivant les notations de Stumpf et al. ([2]).

1. La déshydratation progressive et jusqu'à l'équilibre de l'hydrargillite ne conduit pas aux mêmes produits selon qu'elle est effectuée sous un vide poussé ou, au contraire, à la pression atmosphérique :

a. Sous vide. — Entre 170 et 250°, la seule phase visible aux rayons X est la boehmite; cette boehmite ne représente qu'environ 25 % du produit ([1]) et elle est accompagnée d'une fraction beaucoup plus importante d'alumine mal organisée, indécelable aux rayons X. A 400° on constate que la boehmite est décomposée en alumine γ et la fraction mal organisée n'est toujours pas identifiable.

Nous avons poursuivi la calcination au-delà de 400°, mais en revenant à pression atmosphérique. Nous avons trouvé à température élevée (800 — 1000°) un mélange d'alumine δ, qui dérive de γ, et d'alumine θ qui, selon toute vraisemblance, dérive de l'alumine mal organisée.

b. A pression atmosphérique. — Entre 200 et 400°, on observe, à côté de la boehmite, une fraction d'alumine χ. Au-dessus de 400° la boehmite se décompose en alumine γ qui évolue progressivement vers δ (800°); l'alumine χ évolue également vers l'alumine K (800°). Entre 900 et 1000° on aperçoit de plus un peu d'alumine θ qui peut *éventuellement* provenir d'une fraction d'alumine mal organisée formée à température modérée; en outre, les diverses modifications commençent à se transformer en alumine α.

2° L'interprétation précédente est corroborée par des expériences identiques faites sur l'hydrargillite fine (1/10e de micron) dont le cas est plus simple du fait qu'il n'apparaît pratiquement pas de boehmite par déshydratation aux températures modérées :

a. Sous vide. — On observe jusqu'à 400° *uniquement* la phase mal organisée avec un diagramme extrêmement faible et diffus qui ne présente qu'une seule raie mesurable (environ 1,40 Å); pour cette raison, cette phase ne peut être identifiée ni à l'alumine χ — comme il avait été avancé dans une publication antérieure ([1]) — ni à l'alumine η. Si l'on poursuit sa calcination au delà de 400° (pression atmosphérique) on obtient, entre 900 et 1000°, de l'alumine θ.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1565 et 1668; **237**, 1953, p. 897.

([2]) Stumpf, Russell, Newsome et Tucker, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1950, p. 1398.

b. A pression atmosphérique. — Jusqu'à 400°, on observe principalement de l'alumine χ qui évolue vers K par chauffage aux températures élevées (800-1000°). A côté de K, on trouve aussi un peu de θ qui peut éventuellement provenir d'une fraction d'alumine mal organisée non décelable à côté de l'alumine χ.

3° Si l'on part de bayerite ou de boehmite, on n'observe pas de différence importante entre les résultats obtenus sous vide et à la pression atmosphérique. La bayerite donne, dans les deux cas, une faible fraction de boehmite et de l'alumine η qui conduisent respectivement à $\gamma - \delta$ (faible) et à θ (fort) par calcination aux températures élevées. La boehmite se décompose en alumine γ puis δ dont les diagrammes sont relativement intenses et nets; on note un peu de θ aux températures élevées. Nous avons observé de plus, en passant, que le diagramme de γ, nettement distinct de η à 400°, s'en rapproche beaucoup dans une évolution qui se produit vers 600° pour s'en distinguer ensuite à nouveau nettement vers 800° où δ apparaît.

4° Ainsi donc, les produits de décomposition des hydrates d'alumine sont pratiquement toujours des mélanges et il n'est guère possible d'isoler en toute rigueur telle ou telle modification. Une description des diagrammes des diverses phases exige donc un patient travail de discrimination. Nos résultats d'ensemble montrent néanmoins, en conformité avec d'autres auteurs ([3]), qu'on peut distinguer trois modifications bien cristallisées, δ, θ et K, auxquelles préparent trois modifications mal cristallisées, respectivement γ, η et χ; ces évolutions apparaissent, en première approximation, comme relativement indépendantes. Les autres formes signalées sont des mélanges; en particulier, comme l'ont fait remarquer Brown, Clark et Elliott ([3]), l'alumine K′ ([4]) n'est qu'un mélange de χ, de γ et peut-être d'une autre fraction d'alumine à diagramme très diffus.

5° Il nous a paru utile d'insister sur le rôle joué par la fraction dite mal organisée, formée à température modérée :

a. cette fraction peut être quantitativement très importante, par exemple dans le cas des hydrargillites décomposées sous un vide poussé;

b. elle jouit, dans ce cas, de propriétés actives particulières, notamment celle d'être presque intégralement réhydratable en bayerite par l'eau à 25°, ce qui l'apparente à l'alumine obtenue sous vide au départ de bayerite (1);

c. elle semble présenter une structure particulière qui n'est celle ni de l'alumine χ, ni de l'alumine η; comme η, elle conduit cependant à l'alumine θ par calcination à température élevée. Nous poursuivons l'étude aux rayons X de cette phase.

([3]) Stumpf et al., *loc. cit.*; Russell, *Aluminum Research Laboratories, Technica Paper*, **10**, Pittsburgh, 1953; Brown, Clark et Elliott, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 84; Roy, Hill et Osborn, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1953, p. 819.

([4]) Thibon, Charrier et Tertian, *Bull. Soc. Chim.*, **18**, 1951, p. 384.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une méthode de « potentiométrie simplifiée » pour le dosage et le microdosage des chlorures.* Note (*) de M. **Pierre Deschamps**, présentée par M. Paul Pascal.

Une méthode de « potentiométrie simplifiée « permettant le dosage des chlorures est décrite. Ce dosage s'effectue simplement en milieu eau-acétone par l'emploi de deux électrodes hétérogènes : argent et or amalgamé. On ajoutera en solution diluée quelques gouttes d'acide sulfurique.

De nombreuses méthodes de « potentiométrie simplifiée » ont été proposées pour le dosage des chlorures ([1]) à ([6]). Ces méthodes sont relativement peu sensibles et l'on est loin d'obtenir des résultats comparables à ceux obtenus avec deux électrodes de platine dans un titrage iodométrique par exemple.

Celle que nous proposons consiste à suivre au cours du titrage en milieu eau-acétone l'intensité de la pile Ag | solution à doser | amalgame d'or : elle est décrite avec plus de détails dans ce qui suit :

Les électrodes sont deux fils de 1 mm de diamètre : la première en argent pur ou platine argenté, la seconde en argent ou en platine dorés par électrolyse puis amalgamés avec du mercure pur.

Le milieu utilisé est le mélange eau-acétone.

Nous avons montré ailleurs ([7]) l'influence heureuse de l'acétone sur l'établissement de l'équilibre solide-liquide, et l'intérêt de son emploi au point de vue analytique soit pour de faibles concentrations de chlorures, soit pour le mélange bromure-chlorure : Kolthoff et Kuroda ([8]) préconisent de même un mélange à 50 % d'acétone dans leur méthode de microdosage.

Nous avons utilisé en milieu concentré des solutions à 25 %. En milieu dilué il y a intérêt à employer des solutions encore plus riches en acétone : 90 % ou même 99 % : on profite ainsi de la diminution correspondante de la solubilité du chlorure d'argent.

Nous ajoutons quelques gouttes d'acide sulfurique à 25 % pour rendre la solution suffisamment conductrice.

Le montage utilisé est extrêmement simple.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) D. R. Clippinger et C. W. Foulck, *Ind. and Eng.* (an. ed.), **11**, 1939, p. 216.

([2]) J. T. Stock, *Metallurgia*, **46**, 1952, p. 209.

([3]) A. Giunta, *La Chim. et l'Industria*, **33**, 1951, p. 695.

([4]) R. B. Dean et R. L. Hawley, *Anal. Chem.*, **19**, 1947, p. 841.

([5]) F. Hermann, *J. Cons.*, **17**, n° 3, 1951, p. 223.

([6]) J. M. Bather et J. P. Riley, *J. Cons.*, **18**, 1953, p. 277.

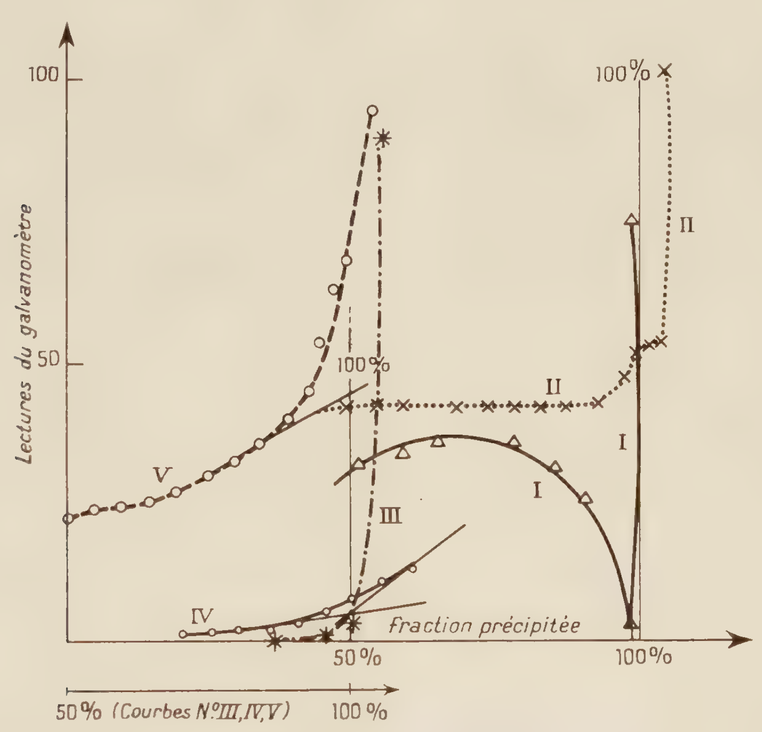
([7]) P. Deschamps, *Chim. Anal.*, **33**, II, 1951, p. 304.

([8]) *Anal. Chem.*, **23**, 1951, p. 1304.

En solution concentrée il est bon, mais non indispensable d'opposer une force électromotrice d'environ 30 mV : cela sera facilement réalisé avec un élément Leclanché de 1,5 V et deux résistances appropriées, une de quelques milliers d'ohms et une de 200 Ω. Le schéma du montage est alors celui de la méthode dite « dead stop end point » mais ici les deux électrodes ne sont pas identiques.

En solution diluée on fermera directement le circuit sur le galvanomètre et une résistance de 200 Ω.

Dans tous les cas une agitation mécanique est nécessaire.



Courbes de titrage. — I : KBr 10^{-3} par NO_3Ag 10^{-1}, milieu acétonique (25 %); II : KBr 10^{-3} et KCl 10^{-4} par NO_3Ag 10^{-1}, milieu acétonique; III : KCl 10^{-4} par NO_3Ag 10^{-2}, milieu acétonique (90 %); IV : KCl 10^{-4} par NO_3Ag 10^{-2}, milieu acétonique (90 %), 2 gouttes H_2SO_4 à 25 %; V : KCl 10^{-5} par NO_3Ag 10^{-3}, milieu acétonique (98 %) et sulfurique.

Nous allons maintenant donner quelques résultats expérimentaux que traduisent les courbes de l'intensité en fonction du nombre de centimètres cubes de réactif ajoutés. Dans la pratique courante du dosage, en solution relativement concentrée (quand on titre par du nitrate d'argent M/10 par exemple) il n'est cependant pas nécessaire de reporter sur une courbe les lectures du galvanomètre, car un simple coup d'œil sur le spot suffit; mais, en solution diluée ou très diluée, on aura intérêt à tracer la « courbe de titrage » et à prendre comme point final le point de rencontre des tangentes.

Mesures en solution 10^{-2} M *de chlorures.* — Le saut d'intensité pour une goutte de réactif est d'autant plus fort que le nitrate d'argent employé au titrage est plus concentré et par exemple lorsqu'on effectue le titrage avec du nitrate d'argent normal il est nécessaire de réduire la sensibilité du galvanomètre ou d'employer un microampèremètre : 2 mm pour 1 μA suffisent.

Quand on emploie une solution de chlorure pur la courbe de titrage présente un aspect assez particulier : maximum aplati suivi d'une ascension extrêmement rapide (*figure*). Il est à remarquer que les variations de la résistance intérieure sont certainement fort importantes et non négligeables par rapport à la résistance extérieure qui est de l'ordre de 200 Ω.

Dosage en solution 10^{-3} M. *Mélange chlorure-bromure.* — La sensibilité de la méthode est toujours très grande et le « saut d'intensité » considérable. La méthode potentiométrique ordinaire nous paraît préférable quand on veut séparer les chlorures des bromures. Un léger accident apparaît néanmoins sur la courbe correspondant à du bromure 10^{-3} M, en présence de chlorure 10^{-4} M (*figure*). Il est à remarquer qu'en présence de chlorure la courbe d'intensité ne présente pas de maximum (*figure*).

D'autre part, la méthode est aussi bien applicable au bromure seul qu'au chlorure.

Dosage en solution très diluée 10^{-4} M *ou* 10^{-5} M. — La méthode reste parfaitement applicable en opérant en milieu acétonique concentré comme nous l'avons dit plus haut. Il faut employer un galvanomètre sensible (5.10^{-9} A par exemple pour 1 mm). L'intensité présente de petites oscillations à l'addition de chaque goutte de réactif et il est nécessaire d'attendre un peu avant chaque lecture : environ 30 s. La figure donne des courbes de titrage avec ou sans addition d'acide sulfurique : en présence d'acide, la sensibilité est fortement augmentée.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparations simples de l'oxybromure d'uranium tétravalent, du tétrabromure d'uranium et du bromure d'uranyle anhydres. Existence du pentabromure d'uranium.* Note (*) de M. **Jacques Prigent**, présentée par M. Louis Hackspill.

La préparation facile de l'oxybromure $UOBr_3$ à 110°C [1] permet de passer directement, dès 300°C, à l'oxybromure $UOBr_2$; l'oxydation du premier à 150°C conduit au bromure d'uranyle UO_2Br_2; l'action du tétrabromure de carbone sur $UOBr_3$, à 175°C, donne le tétrabromure d'uranium. Ces méthodes de préparation sont nettement plus simples que celles proposées avant nous.

Nous avons montré [1] l'existence et décrit le procédé d'obtention parti-

---

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) J. Prigent, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 710.

culièrement facile de l'oxybromure d'uranium (V) $UOBr_3$. A partir de ce corps, nous avons pu obtenir d'autres composés bromés de l'uranium déjà préparés avant nous, mais par des méthodes plus compliquées et moins satisfaisantes. Nous opérons dans l'appareil même dans lequel s'est formé l'oxybromure $UOBr_3$ ce qui évite la manipulation à l'air de l'oxybromure et des composés formés, tous plus ou moins hygroscopiques. Ils sont solubles dans l'eau, d'où la possibilité d'utiliser les méthodes d'analyse déjà décrites [1].

A. PRÉPARATION DE L'OXYBROMURE D'URANIUM (IV) : $UOBr_2$. — La seule méthode de préparation connue [2] se fait par l'intermédiaire de l'oxysulfure $U_3O_2S_4$ qu'on obtient à 900° C et que le brome décompose à 600°C en oxybromure $UOBr_2$: les deux tiers seulement de l'uranium sont transformés. La décomposition thermique en atmosphère d'azote de l'oxybromure $UOBr_3$ en oxybromure $UOBr_2$ est déjà totale à 300° C [1]; elle se fait aussi bien dans un courant d'azote entraînant de la vapeur de brome. Dans ces conditions, nous avons observé un fait important pour les autres préparations : entre la température ordinaire et 600° C, l'oxybromure $UOBr_2$ ne distille pas, ne se décompose pas et ne fixe pas de brome.

B. PRÉPARATION DU TÉTRABROMURE D'URANIUM. — *a. Action du tétrabromure de carbone sur l'oxybromure* $UOBr_3$. — On prépare l'oxybromure $UOBr_3$ en présence d'un excès de tétrabromure de carbone suivant la méthode décrite [1]. Si on continue à chauffer le mélange on observe, à partir de 140° C (la température optimum est de 175° C), un nouveau dégagement d'oxyde de carbone. L'analyse montre qu'il se forme du tétrabromure d'uranium, mais la réaction n'est pas totale : la séparation du tétrabromure UBr_4 et de l'oxybromure $UOBr_3$ non transformé, se fait facilement par distillation fractionnée (voir *b.*)

b. Action directe du tétrabromure de carbone sur l'oxyde d'uranium anhydre UO_3 *à* 165° C. — La réaction est vive; on observe encore un rapide dégagement d'oxyde de carbone qui indique la marche de la réaction; celle-ci terminée, on entraîne l'excès de tétrabromure de carbone, comme il a été fait pour la préparation de l'oxybromure $UOBr_3$. On constate analytiquement que le solide formé contient 95 % de tétrabromure UBr_4 et 5 % d'oxybromure $UOBr_3$. On sépare facilement ces deux produits par distillation fractionnée dans l'appareil même qui a servi à la préparation, en chauffant le mélange à 600° C dans un courant d'azote

---

[2] J. POWELL, Report *CC*-1778, 1944; cité par KATZ and E. RABINOWITCH, *The chemistry of Uranium*, part I, p. 593, N.N.E.S., Div. VIII, vol. 5.

entraînant de la vapeur de brome : l'oxybromure $UOBr_3$ est décomposé en brome et oxybromure $UOBr_2$ stable dans ces conditions (*voir* A); le tétrabromure d'uranium pur se dépose dans la partie froide de l'appareil sous la forme de cristaux tabulaires bruns foncé (analyse : $Br/U = 4 \pm 0{,}01$). Cette méthode présente de grands avantages sur celles préconisées avant nous : action du brome sur un mélange de carbone et d'oxyde d'uranium chauffé à 900° C [3], ou action du mélange de brome et de sulfure de carbone sur un oxyde d'uranium à 900° C [4]; on doit faire suivre la réaction d'une distillation à 600° C en présence de brome, car le tétrabromure obtenu contient toujours un peu de tribromure.

C. Préparation du bromure d'uranyle. — Il a été préparé avant nous par action de l'oxygène sur le tétrabromure d'uranium chauffé entre 150 et 160° C; le produit obtenu titre 96 % en bromure d'uranyle [5]. Notons que cette méthode devient plus accessible, par la simplification que nous avons apportée à l'obtention du tétrabromure d'uranium (*voir* B, *b*).

Nous avons préparé le bromure d'uranyle encore plus simplement par action de l'oxygène sur l'oxybromure $UOBr_3$ chauffé à 150° C. Une faible partie du produit reste insoluble dans l'eau, soit 1,5 % de l'uranium total, sous forme d'oxyde U_3O_8; la partie soluble est constituée par du bromure d'uranyle UO_2Br_2 anhydre avec 1 % d'oxybromure non oxydé. Le corps préparé titre 97,5 % en bromure d'uranyle. Nous n'avons pas pu obtenir du bromure d'uranyle rigoureusement pur.

D'autre part, nous sommes arrivé pour la première fois, croyons-nous, à faire réagir directement le brome sur l'oxyde UO_2 en opérant en tube scellé à 265° C. La réaction, à cette température, n'est pas totale, quoique la tension de vapeur du brome atteigne 60 atm.

D. Mise en évidence du pentabromure d'uranium. — Nous avons pu montrer l'existence du pentabromure d'uranium, composé encore inconnu; nous avons obtenu en effet des mélanges titrant 85 % en UBr_5 et 15 % en $UOBr_3$ par action du tétrabromure de carbone sur l'oxyde d'uranium UO_3 en tube scellé; cependant la réaction semble gênée dans certains cas par la présence d'anticatalyseurs que nous n'avons pas encore pu identifier.

---

(3) Hermann, *Dissertation*, Gottingen, 1861, p. 29.

(4) R. Rohmer, Mme M. Freymann, R. Freymann, Mlle A. Chevet et P. Hamon, *Bull. Soc. Chim.*, 5-6, 1952, p. 568-603.

(5) J. Powell and R. W. Nottorf, Report *CC*-1500, 1944, and J. Powell, Report *CC*-1504, 1944.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques réactions entre le peroxyde de sodium et différents oxydes à l'état solide.* Note de Mlle **Micheline Jacquinot**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'auteur suit la marche de ces réactions à l'aide de la thermobalance de Chevenard et identifie, chimiquement et spectrographiquement, les corps formés.

Nous avons entrepris l'étude des réactions à l'état solide entre le peroxyde de sodium Na_2O_2 et les oxydes métalliques suivants : TiO_2, Cr_2O_3, Fe_2O_3, UO_3, MoO_3, WO_3, PbO, PbO_2, CeO_2, Al_2O_3, SnO_2, BeO, MnO_2, ZnO, d'une part et les anhydrides d'acides SiO_2, Sb_2O_3, V_2O_5, d'autre part.

Ces diverses réactions ont été effectuées en chauffage linéairement croissant, à l'aide de la thermobalance à enregistrement graphique ou photographique, suivant les cas, afin de déduire l'évolution chimique du mélange, de la forme des courbes de thermolyse obtenues. On examine ensuite, par spectrographie infrarouge sur poudre le ou les produits formés dont la constitution ne peut pas toujours se déterminer complètement et exactement par l'analyse purement chimique.

Le but pratique de ce travail doit être d'apporter quelques précisions à la chimie analytique de ces divers oxydes, principalement à tout ce qui touche les conditions optima de leur mise en solution (quantité de fondant nécessaire, température et durée de chauffage, etc.).

La remarque fondamentale sur laquelle se base ce sujet, s'appuie sur le fait que la présence d'un oxyde abaisse la température de décomposition du peroxyde de sodium. A l'état de pureté, ce corps perd l'humidité absorbée jusque vers 220-240°, puis, dégage de l'oxygène de 311 à 675° (courbe *a*). Au contraire, en présence d'oxyde de titane, par exemple, la réaction à l'état solide s'amorce dès 250° et se termine à 428° (courbe *b*). Toutefois, il s'agit dans ce cas de l'exemple le plus typique, car certains oxydes se caractérisent par des courbes bien plus complexes que celle-ci, mais, il faut remarquer qu'aucun enregistrement n'a indiqué une température de début de dégagement gazeux supérieure à 311° (tous ces chauffages étant effectués en creuset ouvert et sous la pression atmosphérique).

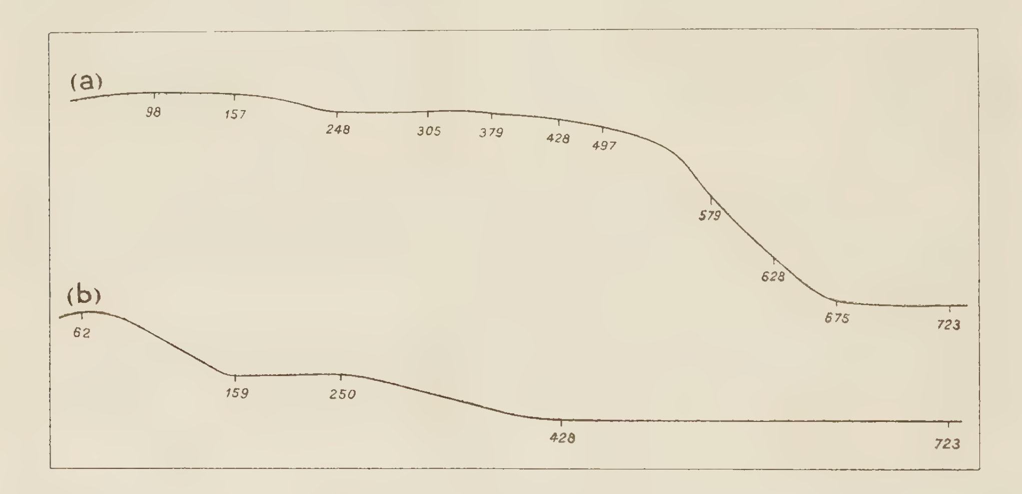
A titre d'exemple d'étude pour cette première communication sur le sujet, voici la conclusion des expériences réalisées entre le peroxyde de sodium et le trioxyde de chrome Cr_2O_3 (préparé par calcination entre 800 et 900° de l'hydroxyde bleu, obtenu lui-même par action de l'ammoniaque sur un sel chromique soluble).

Contrairement à ce qui se passe avec l'oxyde de titane ou la silice, on n'observe pas de dégagement d'oxygène, sauf lorsqu'on utilise un très gros excès de peroxyde. Il est logique d'attendre la production quantitative de chro-

mate de sodium en utilisant le rapport moléculaire $3Na_2O_2/1Cr_2O_3$; or, après chauffage, on peut constater qu'il reste toujours un dépôt vert. Pour des concentrations variables de peroxyde, rapportées à une molécule d'oxyde, il est facile de déterminer le rendement de la réaction en dosant gravimétriquement sous forme de chromate de plomb, l'ion chromique formé :

Rapport moléculaire $\frac{Na_2O_2}{Cr_2O_3}$	1,00	2,00	2,99	3,92	4,57
Pourcentage d'oxyde de chrome solubilisé...	41,1	82,7	90,5	93,4	97,4

La courbe que l'on peut tracer à partir de ces nombres montre que l'oxyde de chrome réagit en totalité lorsqu'il se trouve en présence de 6 mol de peroxyde au moins pour une d'oxyde. Ni la température finale de chauffe, ni la quantité globale de mélange (au-dessous de 400 mg) ne semblent intervenir sur la valeur du rendement de la réaction relative à une composition moléculaire donnée.



Lorsque la réaction est sensiblement complète, on peut se demander à quoi sont dus les points verts (oxyde de chrome inattaqué ou chromite formé au cours de l'opération ?) qui souillent le chromate de sodium constituant le produit principal. Pour cela, nous avons enregistré le spectre infrarouge (entre 6 et 15 μ) du produit solide de la réaction à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer, à simple faisceau et équipé avec un prisme de sel gemme. Or, l'oxyde Cr_2O_3 ne donne pas et ne peut donner de maxima d'absorption dans la région précitée ; cependant, à côté du spectre du chromate de sodium Na_2CrO_4 pur et recristallisé, caractérisé par les bandes suivantes :

824 (aF), 861 et 869 (m), 893 et 912 (m), 1070 (aF), 1094 (m), 1122 (f) et 1157 (m),

nous trouvons des bandes fortes pour les nombres d'onde 1013 et 1033 cm^{-1} ; or celles-ci correspondent à celles d'un oxyde $(Cr_2O_3)_n$, plus exactement à un

chromite chromique $Cr_2(Cr_2O_4)_3$, préparé par Cl. Duval suivant une méthode générale d'obtention des chromites, en décomposant le bichromate de potassium par le chlorure chromique anhydre. Bien entendu, il est impossible de préciser, dans l'état actuel des travaux, si cette impureté provient d'une polymérisation du réactif initial ou si, comme cela se passe avec d'autres chromates, elle provient d'une pyrolyse partielle du chromate de sodium.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'insertion d'hydrogène ou d'azote sur la température de transformation allotropique du cobalt.* Note de MM. **André Michel**, **Jean Drain** et **Raymond Bridelle**, présentée par M. Pierre Chevenard.

De nombreuses déterminations de la température de la transformation du cobalt hexagonal compact (α) en cubique à faces centrées (β) ont été faites, mais de grandes divergences apparaissent entre les nombres des différents auteurs [1] à [4]. Ainsi, d'après Masumoto [2] cette transformation a lieu au chauffage à $T_c = 477°$ et au refroidissement à $T_r = 403°$ avec une hystérésis de 74 degrés. A la suite d'études récentes [5], [6], on serait conduit à penser que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ serait « martensitique » et aurait lieu par glissement le long des plans III de la forme β. Nous voudrions apporter une contribution d'ordre chimique à la connaissance de cette transformation et mettre en lumière le rôle très important de certains éléments en insertion.

Lors d'une étude du système Fe—Co—C [7], nous avons observé sur du cobalt provenant de la décomposition du carbure Co_2C, des températures de transformations bien différentes de celles données par Masumoto et constaté l'influence très nette de la présence d'hydrogène. Les analyses thermomagnétiques donnent en effet les résultats suivants : sous vide $T_c = 498°$, $T_r = 441°$; en atmosphère d'hydrogène $T_c = 477°$, alors que la transformation inverse ne se signale pas au refroidissement. Nous avons voulu confirmer ces résultats par analyse thermique différentielle dans différentes atmosphères (hydrogène, azote) et sous vide.

On observe que, quatre cycles successifs de chauffage abaissent les température T_c et T_r respectivement jusqu'à 408 et 240° tandis que l'hystérèse $T_c - T_r$

([1]) Hull, *Phys. Rev.*, 17, 1921, p. 571.

([2]) *Sc. Rep. Toh. Imp. Univ.*, 15, 1926, p. 449.

([3]) Hendricks, Jifferson et Schultz, *Z. Kristall.*, 73, 1950, p. 376.

([4]) Troino et Tokich, *Metals Technology*, T. P., 2348, 1948.

([5]) Burgers, *Physica*, 1, 1934, p. 561.

([6]) Edwards et Lipson, *J. Inst. Metals*, 30, 1943, p. 1; *Proc. Roy. Soc. London*, A 180, 1942, p. 268.

([7]) Drain et Michel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [5], 18, 1951, p. 517; Drain, *Thèse*, Lille, 1952, *Ann. Chim.*, 1953.

s'accroît. Ce traitement a provoqué une augmentation des paramètres cristallins du cobalt : en forme α, ils atteignent $a = 2{,}512$ Å; $c = 4{,}072$ Å et en forme β, $a = 3{,}557$ Å : ces constatations montrent qu'il se produit une insertion d'hydrogène dans le réseau cristallin du cobalt et que cette insertion stabilise la forme β. Des phénomènes analogues se produisent, quoique moins importants, quand le cobalt est chauffé en atmosphère d'azote. Les points T_c et T_r s'abaissent respectivement à 454 et 380°. L'azote comme l'hydrogène en s'insérant dans le cobalt, provoque une variation de paramètre et stabilise la forme β. Sous vide, le cobalt réduit, longuement dégazé par chauffage sous vide à 900°, donne $T_c = 498°$ et $T_r = 447°$, avec une faible hystérèse de 51 degrés. Ces valeurs sont en excellent accord avec les résultats de l'analyse thermomagnétique ($T_c = 498°$, $T_r = 441°$).

Nous avons pensé que le phénomène d'insertion était responsable de l'irréversibilité partielle de la transformation $Co_\alpha \rightleftharpoons Co_\beta$. Nous nous sommes affranchis de l'emploi de l'hydrogène comme agent réducteur en traitant, sous vide, l'oxyde de cobalt par le sodium. Les meilleurs résultats ont été obtenus en opérant vers 520° avec un excès de sodium que l'on élimine par distillation sous vide vers 900°. Le cobalt ainsi préparé est constitué, après refroidissement lent jusqu'à la température ordinaire, par 97 % de cobalt α, cette teneur étant déterminée par la méthode préconisée par Sage ([8]). Ses paramètres cristallins sont $a = 2{,}501 \pm 0{,}002$ Å, $c = 4{,}066 \pm 0{,}002$ Å, légèrement inférieurs à ceux qu'admettent les cristallographes ([9]). Un tel échantillon de cobalt, trempé à 800°, ne montre sur son diagramme X aucune raie de la forme α.

Ces résultats mettent en évidence l'influence d'éléments en insertion sur la transformation allotropique du cobalt et sur le domaine de stabilité de la phase β : une extrême pureté du métal apparaît comme indispensable si l'on veut étudier le mécanisme de la transformation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveau procédé de préparation des carbonates internes de propylène diol 1-2 et de butylène diol 2-3.* Note (*) de MM. **Pierre Chabrier**, **Henry Najer**, et **René Giudicelli**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent une nouvelle méthode de préparation avantageuse des carbonates internes des diols αβ, qu'ils appliquent à l'obtention du carbonate interne de propylène diol-1.2 et du carbonate interne de butylène diol-2.3.

Le carbonate interne de glycol (I) a fait ces dernières années l'objet de

([8]) Sage, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 572.

([9]) Wyckoff, *Crustal Structures*, I.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

nombreuses études, notamment par P. Piganiol et M. Viard [1] et par R. Delaby et collaborateurs [2]. Par contre, les homologues supérieurs de ce composé le carbonate interne de propylène diol-1.2 (II) et le carbonate interne de butylène diol-2.3 (III), n'ont pas été étudiés jusqu'ici et étaient assez mal connus.

$$\underset{\text{(I)}}{\begin{array}{c}CH_2\text{———}CH_2\\ |\qquad\quad |\\ O\quad\;\; O\\ \diagdown\;\diagup\\ CO\end{array}}\qquad \underset{\text{(II)}}{\begin{array}{c}CH_3\text{—}CH\text{———}CH_2\\ |\qquad\quad |\\ O\quad\;\; O\\ \diagdown\;\diagup\\ CO\end{array}}\qquad \underset{\text{(III)}}{\begin{array}{c}CH_3\text{—}CH\text{———}CH\text{—}CH_3\\ |\qquad\quad |\\ O\quad\;\; O\\ \diagdown\;\diagup\\ CO\end{array}}$$

G. Steimmig et M. Wittwer [3] préparent le carbonate de propylène (II) par action du bicarbonate de sodium sur la chlorhydrine du propylène diol-1.2. Cette technique, délicate selon les auteurs, conduit à un produit très impur, avec des rendements inférieurs à 30 %. Les caractéristiques physiques indiquées diffèrent d'ailleurs nettement de celles que nous avons observées.

J. Kolfenbach, E. Fulmer, L. Underkofler [4] obtinrent le carbonate de butylène (III) par action du phosgène, à 150°, sur le butylène diol-2.3; H. Garner et H. Lucas [5] préparent par la même méthode le *d* (+) carbonate interne de butylène diol-2.3, en partant du *d* (—) butylène diol optiquement actif. Cette méthode donne d'assez bons rendements (75 % environ du rendement théorique), mais elle est très délicate et, de ce fait, ne se prête guère à la préparation de quantités importantes des composés (II) et (III).

Nous avons observé que les carbonates (II) et (III) s'obtiennent beaucoup plus facilement par action du carbonate d'éthyle sur un diol-αβ en présence de sodium, ce dernier catalysant la réaction.

On opère vers 110-130° au bain d'huile; l'alcool éthylique, prenant naissance au cours de la réaction, est éliminé par distillation au fur et à mesure de sa formation.

L'équation suivante traduit la réaction :

$$R\text{—}CHOH\text{—}CHOH\text{—}R + CO(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{Na} \begin{array}{c}R\text{—}CH\text{———}CH\text{—}R\\ |\qquad\quad |\\ O\quad\;\; O\\ \diagdown\;\diagup\\ CO\end{array} + 2C_2H_5OH$$

---

(1) *Chimie et Ind., C. R. du XXIIIe Congrès de Chimie industrielle*, **67**, n° **2** *bis*, 1952, p. 233-242.

(2) R. Delaby, P. Chabrier et H. Najer, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2374 et **235**, 1952, p. 376. R. Delaby, R. Damiens et G. D'Huyteza, *Comptes rendus*, **236**, 1952, p. 2076.

(3) D. R. P. **516.281**; E. P. **321.894**.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1945, p. 502.

(5) *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 5497.

Cette technique n'est pas générale; elle ne permet pas, par exemple, d'obtenir les carbonates internes de glycérol (IV) et de chloroglycérol (V) :

```
CH2OH—CH——————CH2          ClCH2.CH2——————CH2
       |        |                    |        |
       O        O                    O        O
        \      /                      \      /
          CO                             CO
        (IV)                            (V)
```

Les carbonates de propylène diol-1.2 et de butylène diol-2.3 sont des liquides incolores, inodores, non hygroscopiques. Distillés rapidement à la pression atmosphérique, ils ne se décomposent que faiblement, mais il est préférable de les distiller sous pression réduite. Les acides forts à chaud, les alcalis mêmes à froids saponifient les carbonates en régénérant le diol.

A titre d'exemple nous donnons, ci-dessous, la préparation du carbonate interne de propylène diol-2.3 (II), qui n'avait pas été décrit jusqu'ici à l'état pur.

Technique. — Dans un ballon rodé de 1 l, contenant 228 g (3 mol/g) de propylène diol-1.2 on ajoute un morceau de sodium bien décapé (2 à 3 g). On chauffe légèrement au bain d'huile jusqu'à dissolution complète du sodium.

On ajoute 354 g (3 mol/g) de carbonate d'éthyle et surmonte le ballon d'un coude courbé relié à un réfrigérant descendant. On chauffe le mélange au bain d'huile entre 110-135° (température du bain) : l'alcool éthylique formé distille peu à peu, et après 3 h 30 mn de chauffage on en a recueilli 300 cm^3 (quantité théorique 336 cm^3). On laisse refroidir; puis le contenu du ballon est dissous dans 300 cm^3 de benzène. La solution benzénique est lavée deux fois avec une solution d'acide chlorhydrique à 2 %, puis une fois à l'eau distillée.

Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, le benzène est chassé. Le résidu, distillé sous pression réduite, fournit 210 g de carbonate de propylène-1.2, passant à 79-80°/0,08 mm.

Rendement : 69 %.

Propriétés. — Liquide incolore, inodore, $d_{23} = 1{,}209$, assez soluble dans l'eau (18 g de carbonate soluble dans 100 g d'eau), soluble dans le benzène, l'alcool, l'acétone, l'acétate d'éthyle, etc.

Le carbonate de butylène diol-2.3 est obtenu de façon analogue avec un rendement de 71 %. Il distille à 83°/0,06 mm. C'est un liquide incolore, inodore, $d_{22,5} = 1{,}136$, peu soluble dans l'eau, mais soluble dans le benzène et l'alcool.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction des flavones en flavanones.* Note (*) de MM. **Jacques Massicot**, **Charles Mentzer** et **Daniel Pillon**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction des flavones en présence de noir de palladium et de tétraline à l'ébullition permet dans certains cas d'accéder aux flavanones correspondantes.

Au cours des quinze dernières années, divers essais ont été effectués en vue de préparer les flavanones par réduction sélective de la double liaison du cycle oxygéné des flavones. Jusqu'ici les résultats dans ce domaine ont été fort peu encourageants, en raison surtout de la fragilité de l'hétérocycle et de l'action perturbatrice exercée par le groupement carbonylé fixé en position 4 (1), (2), (3), (4).

A notre connaissance, la saturation spécifique de la double liaison en 2,3 a été réussie uniquement dans la transformation de la lutéoline en ériodyctiol par Geissmann et Clinton (5) grâce à l'emploi d'hydrogène en présence de platine d'Adams, et dans la préparation de la taxifoline par action de l'hydrosulfite de sodium sur la quercétine (6). Mais ce sont là des cas isolés n'ayant pas jusqu'ici été généralisés à d'autres dérivés flavoniques. Sachant que certaines hydrogénations normalement très difficiles deviennent possibles en opérant en présence d'un catalyseur et d'un donateur d'hydrogène approprié, nous avons pensé qu'un tel procédé pourrait également rendre des services en chimie hétérocyclique. Dès 1922, des auteurs japonais ont montré que, par chauffage de la coumarine ordinaire avec du tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène et du noir de palladium à 115-120°, il est possible d'accéder à la dihydrocoumarine (7). Nous avons essayé d'appliquer cette méthode à la chrysine; mais en utilisant le mode opératoire préconisé, la réduction n'a pas lieu.

Par contre, en opérant dans les mêmes conditions, mais à la température d'ébullition du tétrahydronaphtalène (200° environ), nous sommes parvenus à hydrogéner la double liaison en 2,3 sélectivement, avec un assez bon rendement. D'une façon analogue, l'isosakuranétine a pu être préparée

---

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) Mozingo et Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 669-675.

(2) Geissmann et Lischner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3 001.

(3) Picard et Oppenheim, *Helv. Chim. Acta*, 6, 1923, p. 1 009.

(4) Karrer, Jen et Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 13, 1930, p. 1 308.

(5) *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 697.

(6) Pew, report n° R 1692, Forest Office of United States Dept. of Agriculture, 1947.

(7) Shiro Akabori et Tazo Suzuki, *Chemisches Zentralblatt*, 2, 1922, p. 2 033.

en partant de l'acacétine. Dans deux autres cas cependant, la réduction s'accompagne d'une rupture de l'hétérocycle avec fixation de quatre atomes d'hydrogène au total sur la molécule, au lieu de deux. C'est le cas en particulier du pratol et de la dihydroxy-5.7 diméthoxy-3'.4' flavone qui aboutissent en fin de compte aux dihydro-chalcones correspondantes. Le procédé que nous préconisons ne peut donc pas être considéré pour le moment comme une méthode tout à fait générale de préparation des flavanones en partant des flavones, mais il présente néanmoins un très grand intérêt en vue d'étudier les relations entre la structure de tels hétérocycles et leur fragilité vis à vis des agents d'hydrogénation. Une telle étude fait l'objet de la thèse de l'un de nous (8).

Partie expérimentale. — *Dihydrochrysine* $C_{15}H_{12}O_4$. — Introduire dans un ballon de Wurtz 0,4 g de chrysine, 0,2 g de noir de palladium à 5 % et 20 cm³ de tétraline. Chauffer 2 h au bain métallique vers 210° de façon à maintenir un dégagement régulier d'hydrogène, puis, après refroidissement, filtrer pour séparer le noir de palladium et la chrysine n'ayant pas réagi. Le liquide est alors extrait avec de la soude à 5 %, la solution sodique lavée plusieurs fois à l'éther, puis acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 5%. Le lendemain, le précipité est essoré, lavé à l'eau, séché et recristallisé dans l'alcool dilué. On obtient ainsi un produit teinté en jaune fondant à 198°. Rdt 25 %. Après purification au moyen du réactif de Girard, la dihydrochrysine se présente sous forme de cristaux incolores fondant à 201°. Absorption ultraviolette au Beckman : maximum à 290 mμ, minimum à 250 mμ. C % calculé 70,3, trouvé 69,6; H % calculé 4,72, trouvé 4,81. Le spectre est identique à celui de la dihydrochrysine naturelle extraite du cœur de cerisier (9) et le point de fusion du mélange de ces deux échantillons n'est pas abaissé. Il y a lieu de noter que la réduction par le magnésium et l'acide chlorhydrique donne une coloration jaune et non rouge comme l'ont indiqué certains auteurs (10). La dinitro-2.4-phénylhydrazone de la dihydrochrysine se présente sous forme de cristaux rouges, F 252°.

Isosakuranétine, $C_{16}H_{14}O_5$. — En utilisant le même mode opératoire que précédemment, on obtient par réduction de l'acacétine (dihydroxy-5.7 méthoxy-4' flavone) la flavanone correspondante ou isosakuranétine F 189°. Absorption ultraviolette, maximum à 291 mμ, minimum à 252 mμ. C % calculé 67,12, trouvé 66,8; H % calculé 4,93, trouvé 5,05. La réduction par le magnésium et l'acide chlorhydrique donne une coloration rose-rouge. Dinitro-2.4 phénylhydrazone : fines paillettes pourpres F 242°.

Trihydroxy-2'.4'.6', diméthoxy-3.4 dihydrochalcone, $C_{17}H_{18}O_6$. — La réduction de la dihydroxy-5.7 diméthoxy-3'.4' flavone donne la dihydrochalcone correspondante, F 163° (après purification par le réactif de Girard). Absorption ultraviolette : maximum à 290 mμ, minimum à 250 mμ. C % calculé 64,14, trouvé 64,04; H % calculé 5,7, trouvé 5,81.

Dihydroxy-2'.4' méthoxy-4 dihydrochalcone, $C_{16}H_{16}O_4$. — La réduction du pratol fournit également la dihydrochalcone correspondante qui, recristallisée dans l'alcool aqueux, donne un hydrate $C_{16}H_{16}O_4$, H_2O, F 43°. Le produit anhydre fond à 91°. Absorption ultraviolette : maximum à 280 mμ et 315 mμ, minimum à 300 mμ. Analyse du monohydrate : C % calculé 66,19, trouvé 66,67; H % calculé 6,25, trouvé 6,25.

---

(8) J. Massicot, *Thèse Ingénieur-Docteur*, en préparation.

(9) C. Mentzer et H. Pachéco, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 957.

(10) Shinoda et Sato, *Chem. Zentralblatt*, II, 1928, p. 1885.

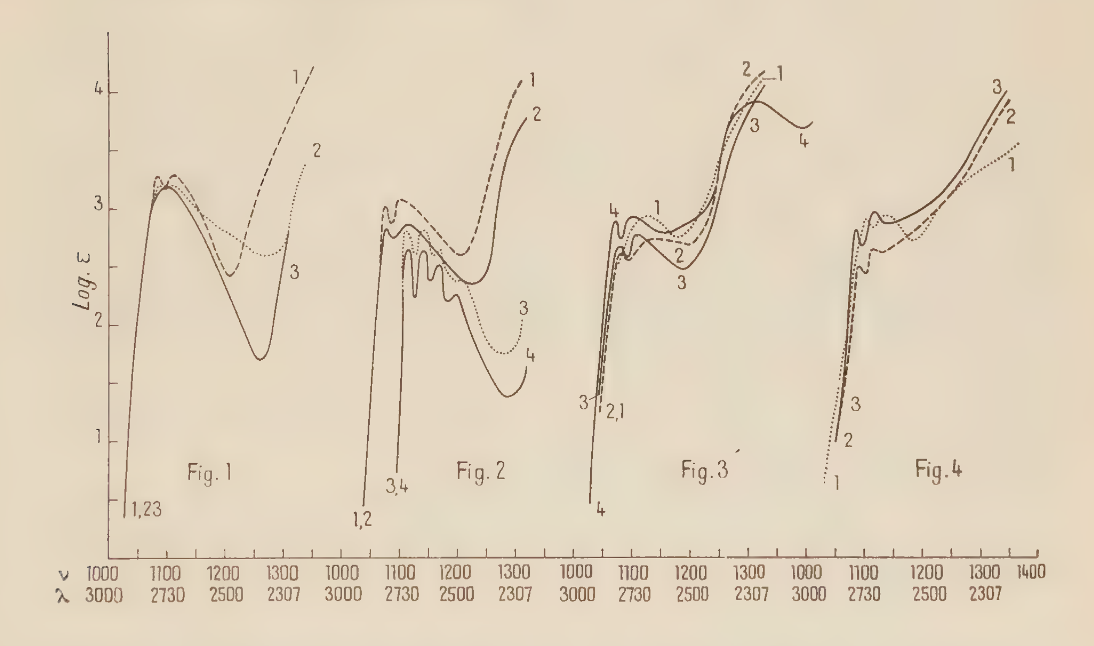
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen des sels d'ammonium et des bétaïnes de quelques arylamines.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Poursuivant des recherches chimiques et physiques sur les dérivés N-substitués des arylamines [1] et des composés apparentés à caractère aromatique (aminoacridines, aminoquinoléines, aminophénazines, etc.), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des sels d'ammonium de forme (I) et des bétaïnes correspondantes (II) [sels internes].

$$HX.C_6H_4.N(R'R''R''').X' \quad (I) \qquad \underbrace{X.C_6H_4.N}(R'R''R''') \quad \text{ou} \quad [\bar{X}.C_6H_4.\overset{+}{N}(R'R''R''')] \quad (II)$$

(où X = O, CO_2, SO_3; X' = halogène, OH; R', R'', R''' = alcoyles).

La présente Note contient quelques résultats de ces recherches.



Sur la figure 1 sont données les courbes de l'iodure de l'*o*-triméthylammoniumphénol (courbe 1), de la bétaïne correspondante (courbe 2) et du phénol (courbe 3).

La figure 2 contient les courbes de l'iodure de *p*-triméthylammonium-

---

(*) Séance du 21 décembre 1953.

[1] *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 208.

phénol [2] (courbe 1), de sa bétaïne (courbe 2), de la bétaïne de l'acide *p*-triméthylammoniumbenzènesulfonique (courbe 3) et de l'acide benzènesulfonique (courbe 4).

Sur la figure 3 sont tracées les courbes des iodures des acides triméthylammoniumbenzoïques [3] : ortho (courbe 1), méta (courbe 2) et para (courbe 3) ainsi que la courbe de l'acide benzoïque (courbe 4).

Sur la figure 4 sont représentées les courbes des bétaïnes des acides triméthylammoniumbenzoïques : ortho (courbe 1), méta (courbe 2) et para (courbe 3).

L'examen de ces courbes montre que les absorptions des sels d'ammonium (I) et (II) sont voisines, du moins en ce qui concerne les bandes A les plus proches du visible, de celles des substances non aminées correspondantes, $C_6H_5.XH$.

La fixation en position *o*, *m* ou *p* sur le $C_6H_5.XH$ d'un groupement $N(CH_3)_3I$, suivie ou non d'interaction avec le XH, ne produit pas des modifications spectrales sensibles, du moins dans les bandes A.

Un phénomène semblable s'observe également pour les absorptions de toutes les substances étudiées de forme (I) et (II).

Il est à noter que les relations spectrales entre les arylamines, les sels d'ammonium (I) et (II) et les substances non aminées correspondantes sont également valables pour les composés de forme $K.NH_2$, $K.N(R'R''R''').X$ et K.H (où K = noyau iso- ou hétérocyclique, ou système conjugué des chromophores), excepté, évidemment, le cas où le changement de valence d'azote s'accompagne des modifications profondes dans la structure de K. Ajoutons que les effets spectraux traduisant le changement de valence d'un azote intra- et extra-nucléaire sont, très souvent, profondément différents; l'effet est batho- ou hypsochrome suivant que l'azote, dont la valence augmente, est intra- ou extra-nucléaire. Ceci permet une discrimination spectrale aisée de la position les sels d'ammonium dans les composés aminohétérocycliques, l'hétérocycle contenant au moins un azote (recherches inédites).

En résumé, les absorptions des sels d'ammonium de forme (I) et (II) sont, du moins en ce qui concerne les bandes A, voisines de celles des composés non aminés correspondants.

(2) Les absorptions des substances étudiées en solution alcoolique (95 %) et aqueuse sont approximativement identiques, excepté pour les branches ascendantes des bandes B (les plus éloignées du visible) des solutions aqueuses qui se trouvent, souvent, déplacées vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celles de leurs solutions alcooliques. Je ne donne ici que les absorptions de ces substances en solution alcoolique.

(3) Les iodures des acides triméthylamminobenzoïques (*o*, *m* et *p*) et d'autres amino-acides aromatiques (aminobenzènes sulfoniques, etc.) ont été obtenus par traitement à 110-130° des acides aminés (1 mol) avec ICH_3 (3 mol) en présence de KOH (3 mol) et d'alcool méthylique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la N-bromosuccinimide sur le 3.3'-bicholestatétraène-3.5.3'.5'.* Note (*) de M. **Jean Chopin**, présentée par M. Marcel Delépine.

En collaboration avec R. Dulou et Y. Raoul [1], nous avons publié l'isolement dans la réaction de Salkowski du cholestérol de deux hydrocarbures $C_{54}H_{86}$. L'un d'eux a été identifié au produit de déshydratation du pinacol de la Δ_4-cholesténone-3, précédemment obtenu par Windaus [2] et Butenandt et Poschmann [3]. Son spectre ultraviolet présentant un maximum d'absorption principal à 312 mμ ($\log \varepsilon = 4,71$) dans $CHCl_3$ correspond à la structure du 3.3'-bicholestatétraène-3.5.3'.5' (I).

(I)

Dans le but de vérifier cette hypothèse de structure, nous avons soumis le corps (I) à l'action de la N-bromosuccinimide. Ce réactif conduisant à la substitution par le brome d'un atome d'hydrogène situé en α d'une double liaison ou d'un système de doubles liaisons conjuguées [4], son action sur le corps (I) devait donner naissance au dérivé dibromé en 7 et 7' et par débromhydratation ultérieure de ce dernier, au 3.3'-bicholestahexène-3.5.7.3'.5'.7' (II).

(II)

Par application des règles de Woodward [5] suivant lesquelles : 1° l'intro-

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, **18**, (5), 1951, p. 616.

(2) *Ber.*, **39**, 1906, p. 518.

(3) *Ber.*, **73**, 1940, p. 893.

(4) Ziegler et Coll., *Ann. der Chem.*, **551**, 1942, p. 80.

(5) *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1942, p. 72.

duction d'une double liaison supplémentaire provoque un déplacement du maximum d'absorption dans l'ultraviolet de 30 mμ vers les grandes longueurs d'onde, 2° la présence de substituants sur une double liaison entraîne un effet bathochrome de 5 mμ par substituant, on doit trouver pour le corps (II) un maximum d'absorption situé vers $312 + 2 \times 30 + 4 \times 5 = 392$ mμ.

L'expérience confirme pleinement ces prévisions, puisque nous avons obtenu en traitant une solution benzénique du corps (I) par la quantité théorique de N-bromosuccinimide, un hydrocarbure $C_{54}H_{82}$ sous forme d'aiguilles orangées, fondant en capillaire scellé à 235-236° (corr.), de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{19} = +204°$ ($CHCl_3$) et présentant un spectre d'absorption dans l'ultraviolet à deux maxima presque égaux situés à 385 et 398 mμ dans $CHCl_3$ ($\log \varepsilon = 4,52$).

Le dérivé dibromé intermédiaire n'a pu être isolé car il se débromhydrate spontanément au cours de la réaction. Nous avons ainsi obtenu, pour la première fois à notre connaissance, un bicholestahexène de structure bien définie. D'autres bicholestahexènes ont déjà été décrits dans la littérature ([6]), ([7]) depuis quelques années avec un point de fusion de 239-240°, mais le manque de données spectrales ne permet pas de les identifier avec le corps (II). Seul le bicholestahexène, obtenu par Ottke et Bergmann ([8]) par action de la N-bromosuccinimide sur l'acétate de cholestérol, est assez bien défini pour être nettement différencié du corps (II) puisque son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D^{25} = -200°$ et son spectre ultraviolet présente deux maxima principaux d'absorption à 350 et 368 mμ dans l'hexane.

Partie expérimentale. — 353 mg ($4,8.10^{-4}$ mol) de produit de déshydratation du pinacol de la cholesténone sont dissous à chaud dans 50 cm³ de benzène anhydre. On ajoute en une seule fois à la solution chaude 198 mg (11.10^{-4} mol) de N-bromosuccinimide à 99,3 % de pureté. Le réactif passe rapidement en solution avec apparition d'une teinte jaune. Par chauffage, cette teinte vire à l'orangé et il se produit un dégagement d'acide bromhydrique. On ajoute 0,5 cm³ de pyridine et porte au reflux pendant 10 mn. Après refroidissement, on verse sur l'eau, lave à HCl dilué, au bicarbonate et à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 anhydre et concentre sous vide à faible volume. L'addition d'acétone précipite un solide orangé que l'on cristallise quatre fois dans le mélange benzène-acétate d'éthyle. On obtient finalement 105 mg (Rdt 30 %) d'aiguilles orangées F 235-236° (corr.) en capillaire scellé.

Analyse. — $C_{54}H_{82}$, trouvé %, C 88,91; H 11,51; calculé %, C 88,70; H 11,30.

Pouvoir rotatoire. — 2,21 mg de substance dans 2 cm³ de chloroforme $c = 0,11$; $l = 2$ dm, $\alpha = +0°,45$; $[\alpha]_D^{19} = +204°$.

Spectre ultraviolet. — Deux maxima à 385 et 398 mμ dans le chloroforme,

$$E_{1\,cm}^{1\%}\,(385\ m\mu) = 459; \qquad E_{1\,cm}^{1\%}\,(398\ m\mu) = 454; \qquad \log \varepsilon = 4,52.$$

([6]) HAFEZ, *Nature*, **165**, 1950, p. 401.

([7]) TSUDA et UMEZAWA, *J. Pharmac. Soc. Japan*, **71**, 1951, p. 273.

([8]) *Nature*, **166**, 1950, p. 997.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation du dichloro-1.4 butyne-2 en synthèse organique.* Note de MM. **Jean Colonge** et **Georges Poilane**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le dichlorobutyne réagit comme un halogénure d'alcoyle sur les esters acétylacétiques sodés; par contre, avec les dérivés sodés des cétones, il est d'abord transformé en diacétylène qui se comporte ensuite comme tous les composés acétyléniques vrais en donnant des glycols diacétyléniques.

Les dihalogéno-1.4 butyne-2 (I) ont déjà été fréquemment utilisés en synthèse; en outre, divers auteurs dont Armitage, Jones et Whiting [1] ont signalé l'action des réactifs alcalins (potasse, amidure de sodium dans l'ammoniac liquide) qui transforment le dichlorobutyne en *butadiyne*-1.3 ou diacétylène (II).

En étudiant l'action du dichlorobutyne sur les cétones sodées, nous avons constaté que l'on obtient, non pas les dicétones acétyléniques attendues (III), mais des *ε-glycols bitertiaires diacétyléniques* (IV).

Par contre, nous avons trouvé que les dérivés sodés des esters acétylacétiques, substitués ou non, réagissent normalement sur le dichlorobutyne en donnant des *dialcoyl-2.7 diacétyl-2.7 octyne-4 dioate d'éthyle* (V); il y a donc, dans ce dernier cas, réaction comparable à celle du dérivé sodé de l'ester malonique décrite par Johnson [2].

$$XCH_2.C{\equiv}C.CH_2X \quad (I) \qquad HC{\equiv}C.C{\equiv}CH \quad (II)$$

$$R'.CO.\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}.CH_2.C{\equiv}C.CH_2.\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}.CO.R' \quad (III)$$

$$R.CH_2.\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}(OH).C{\equiv}C.C{\equiv}C.\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}(OH).CH_2.R \quad (IV)$$

$$C_2H_5OCO.\underset{\displaystyle CO.CH_3}{\underset{|}{C}}(R).CH_2.C{\equiv}C.CH_2.\underset{\displaystyle CO.CH_3}{\underset{|}{C}}(R).COOC_2H_5 \quad (V)$$

$$R.CH{=}\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}.ONa \quad (VI) \qquad \begin{matrix} R \diagdown & & \diagup CO.CH_3 \\ & C & \\ Na \diagup & & \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} \quad (VII) \qquad CH_3.C(ONa){=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}.COOC_2H_5 \quad (VIII)$$

La différence de comportement des deux types de dérivés sodés (cétones et esters acétylacétiques) peut s'expliquer ou bien par la forte alcalinité des cétones

(1) *Chem. Soc.*, 1951, p. 44.

(2) *Chem. Soc.*, 1946, p. 1009.

sodées comparativement à celle des esters β-cétoniques sodés, ou bien par une différence de structure qui serait du type énolate alcalin (VI) pour les cétones et du type composé organosodique (VII) plutôt qu'énolique (VIII) pour les esters acétylacétiques.

L'action du dichlorobutyne sur les cétones sodées peut s'interpréter de la façon suivante :

$$2\,R.CH{=}C(ONa).R' + ClCH_2.C{\equiv}C.CH_2Cl$$
$$\rightarrow\ 2\,ClNa + 2\,R.CH_2.CO.R' + HC{\equiv}C.C{\equiv}CH$$
$$2\,R.CH{=}C(ONa).R' + HC{\equiv}C.C{\equiv}CH$$
$$\rightarrow\ R.CH_2.\underset{R'}{C}(ONa).C{\equiv}C.C{\equiv}C.\underset{R'}{C}(ONa).CH_2.R$$

(IV)

En fait, si l'on veut obtenir de bons rendements en glycols (IV), il est nécessaire d'utiliser 4 moles de cétone sodée par mole de dichlorobutyne conformément aux équations précédentes. Dans ce cas particulier, on évite donc la préparation du diacétylène, composé qui ne peut être manipulé sans danger qu'au-dessous de —25° à cause de sa facile polymérisation accompagnée d'explosion.

Les glycols diacétyléniques (IV), dont certains étaient déjà connus, sont hydrogénés catalytiquement en glycols saturés.

Nous donnons, ci-dessous, quelques composés obtenus; les détails seront publiés dans un Mémoire ultérieur.

Diméthyl-3.8 *décadiyne*-4.6 *diol*-3.8 $C_{12}H_{18}O_2$. — A partir de la méthyléthylcétone; Rdt 67 %. Solide, F 89°, en accord avec Jones [3], I. G. Farben [4] et Armitage [1].

Diméthyl-3.8 *décanediol*-3.8 $C_{12}H_{26}O_2$. — Hydrogénation du précédent. Solide, F 49°.

Diméthyl-4.9 *dodécadiyne*-5.7 *diol*-4.9 $C_{14}H_{22}O_2$. — A partir de la méthylpropylcétone; Rdt 70 %. Solide, F 76°.

Diméthyl-4.9 *dodécanediol*-4.9 $C_{14}H_{30}O_2$. — Hydrogénation du précédent. Solide, F 66°.

Diéthyl-3.8 *décadiyne*-4.6 *diol*-3.8 $C_{14}H_{22}O_2$. — A partir de la diéthylcétone; Rdt 33 %. Solide, F 118°.

Diéthyl-3.8 *décanediol*-3.8 $C_{14}H_{30}O_2$. — Hydrogénation du précédent. Solide, F 71-72°, en accord avec Bouvet [5].

Hexaméthyl-2.2.3.8.9.9 *décadiyne*-4.6 *diol*-3.8 $C_{16}H_{26}O_2$. — A partir de la pinacolone; Rdt 51 %. Solide, F 255°, Armitage [1] donne 251°.

---

(3) *Chem. Soc.*, 1947, p. 1578.

(4) Brevet français, n° 765 469.

(5) *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1915, p. 206.

Hexaméthyl-2.2.3.8.9.9 *décanediol*-3.8 $C_{16}H_{34}O_2$. — Hydrogénation du précédent. Solide, F 136°.

Di-(cyclohexylol-1')-1.4 *butadiyne*-1.3 $C_{16}H_{22}O_2$. — A partir de la cyclohexanone; Rdt 30 %. Solide, F 174°, en accord avec Jones (3), Zalkind (6) et Kuhn (7).

Di-(cyclohexylol-1')-1.4 *butane* $C_{16}H_{30}O_2$. — Hydrogénation du précédent. Solide, F 103°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une propriété singulière des esters acétiques de thiols.* Note de MM. **Raymond Charonnat** et **Iradj Lalezari**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les esters acétiques de thiols décomposent à froid l'acide sulfurique concentré en libérant quantitativement l'anhydride sulfureux et passant eux-mêmes à l'état d'acide acétique et de disulfures.

Un certain nombre de dérivés acétylés, sur le soufre, des thiols ont été synthétisés pour des buts variés; il ne semble pas qu'on ait observé une propriété singulière de ces produits : leur action sur l'acide sulfurique concentré (nous adopterons ici le terme de thiolacétates ou d'esters-S thioacétiques, les mots acétylthiol et ester thioacétique ayant été employés parfois dans des sens différents). Ces substances se préparent aisément par action plus ou moins prolongée, sur les thiols, d'un excès de chlorure d'acétyle qu'on élimine ensuite par distillation.

A la température ordinaire, le thiolacétate de bromo-2 phényle, au contact de l'acide sulfurique concentré, réagit violemment; on observe une vive effervescence qui est un dégagement d'anhydride sulfureux; le reste acétyle passe à l'état d'acide acétique; le thiol précipite sous forme de disulfure qu'on peut extraire au chloroforme et purifier par recristallisation dans l'alcool éthylique. Le thiolacétate de phényle se comporte de semblable façon.

Les quantités de disulfure, d'acide acétique et de gaz sulfureux que l'on peut recueillir sont à peu près stœchiométriques et correspondent à la réaction

(X = H ou Br)

$$\begin{matrix} XC_6H_4SCOCH_3 \\ XC_6H_4SCOCH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!SO_2 = \begin{matrix} XC_6H_4S \\ | \\ XC_6H_4S \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3COOH \\ CH_3COOH \end{matrix} + SO_2.$$

Rendement pour 1 g ester, 10 ml acide sulfurique, 1 h de contact à 16°.

(6) *J. Gen. Chim. Rus.*, 7, 1937, p. 227.
(7) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 71, 1938, p. 1889.

	Ester phénylé (g).		Ester bromophénylé (g).	
	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.
En disulfure	0,717	0,680	0,813	0,800
» acide acétique	0,394	0,398	0,259	0,246
» anhydride sulfureux	0,210	0,195	0,138	0,128

Un ester acétique de phénol réagit autrement (hydrolyse lente et sulfonation). C'est l'aptitude à former un disulfure qui établit une différence fondamentale entre le composé sulfuré et son analogue oxygéné. On peut aussi considérer le dérivé thiolacétylé comme un donateur de restes acétyles et invoquer la formation facile de radicaux libres XC_6H_4. et CH_3CO.

La réaction ci-dessus est en outre une captation d'hydroxyles et par là se présente comme une réduction de l'acide sulfurique; dans d'autres circonstances le thiolester n'est pas nécessairement réducteur :

$$Cl_2Hg + CH_3COSC_2H_5 \xrightarrow[\text{éther}]{} ClHgSC_2H_5$$ [1].

L'acide phosphorique concentré, naturellement ne cède pas d'hydroxyles à nos thiolacétates; l'acide arsénique, par contre, à chaud, donne un précipité de disulfure.

Voici la liste des substances étudiées qui produisent cette décomposition de l'acide sulfurique concentré; certaines sont nouvelles.

Esters-S thioacétiques de :

thiophénol [2]; chloro-2 thiophénol [3]; bromo-2 thiophénol [4], $É_{15}$ 145°; n_D^{17} 1,6125; D_9^9 1,4679; méthyl-2 thiophénol [5], $É_{760}$ 245°; méthoxy-2 thiophénol (le thiophénol obtenu par Takuzo Kimijima [6]; constantes de l'ester : liquide légèrement jaune, $É_{15}$ 145°, S trouvé 17,55, calculé 17,58); méthyl-3 thiophénol [5], $É_{760}$ 248°; carboxy-2 thiophénol [7] (Thioaspirine); fluorothiophénol : liquide incolore, $É_{25}$ 110°, S trouvé 18,86, calculé 18,81; éthylmercaptan [2];

auxquels nous avons ajouté, pour comparaison, l'ester-S propionique du thiophénol, obtenu, selon Taboury [8], par action du soufre sur le bromure de phénylmagnésium, suivie de l'action du chlorure de propionyle; le produit est traité par l'eau, extrait par le chloroforme, séché sur chlorure de calcium, puis distillé : liquide incolore, $É_{760}$ 238-241°; S trouvé 19,40; calculé 19,27.

---

(1) G. Sachs, *Ber dtsch. chem. Ges*, 54, 1921, p. 1851.
(2) W. Michler, *Lieb. Ann.*, 176, 1875, p. 177.
(3) G. Daccomo, *Annali Chimica Farmacologia*, 14, 1891, p. 1.
(4) I. Lalezari, *Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1953, p. 27.
(5) R. Leuckart, *J. prakt. Chem.* (2), 41, 1880, p. 188.
(6) Takuzo Kimijima, *J. Soc. Chem. ind. Japan*, 45, 1922, p. 399.
(7) O. Hinsberg, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 43, 1910, p. 654.
(8) *Ann. Chim. Phys.*, (8), 15, 1908, p. 24.

Le thiolacétate d'éthyle réagit beaucoup moins vivement avec l'acide sulfurique concentré que les thiolacétates de la série benzénique ; parmi ces derniers l'acide acétylthiosalicylique nous a paru le plus actif. L'ester-S propionique du thiophénol a réagi comme l'homologue acétique.

Deux disulfures nouveaux ont été isolés dans l'action de l'acide sulfurique di (méthyl-2 phényl) disulfure $(CH_3C_6H_4S—)_2$, paillettes brillantes, incolores, F_{inst} 37°; S trouvé et calculé 26,01; di (méthoxy-2 phényl) disulfure, $(CH_3OC_6H_4S—)_2$, F_{inst}. 117°; S trouvé 23,21, calculé 23,02.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dithiocarbamates de β-cyanoéthyle et leurs dérivés.* Note de MM. **Raymond Delaby, Robert Damiens** et Mme **Robert Seyden-Penne**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les amines secondaires forment, avec le sulfure de carbone, en présence de soude, les sels des acides dithiocarbamiques [réaction (*a*)]; ces sels réagissent à leur tour avec le nitrile acrylique, à froid et en solution aqueuse, pour donner des dithiocarbamates de β-cyanoéthyle [réaction (*b*)] (I), dont trois termes sont décrits (l'un d'eux insuffisamment purifié) dans un brevet américain [1].

$$R_2NH + CS_2 + HONa \rightarrow R_2N.CS.SNa + H_2O \quad (a)$$

$$R_2N.CS.SNa + CH_2{=}CH{-}CN + H_2O \rightarrow \underset{(I)}{R_2N.CS.SCH_2CH_2CN} + HONa \quad (b).$$

Nous avons cherché, d'une part, à généraliser la réaction (*b*) aux dithiocarbamates alcalins des monoamines secondaires et, d'autre part, à étudier la réactivité du groupement nitrile en β de la fonction ester dithiocarbamique dans les composés (I) vis-à-vis de divers agents acides ou alcalins, de l'hydroxylamine, etc.

Les dithiocarbamates de β-cyanoéthyle (I) que nous avons obtenus sont des composés stables, en général cristallisés, mais à bas point de fusion; insolubles dans l'eau, ils peuvent être aisément recristallisés dans l'éthanol à 95 %.

A. Traités par l'acide sulfurique concentré, à 0°, ils s'hydratent en amides correspondants (II) qui sont précipités par addition d'eau.

$$\underset{(II)}{R_2N.CS.S.CH_2CH_2CONH_2.}$$

Ces amides sont des composés blancs, recristallisables dans l'eau.

Ces mêmes esters dithiocarbamiques (I) soumis à l'action de l'acide sulfurique dilué au demi en volume, au bain marie bouillant, conduisent aux acides

(1) M. W. Harman, *United States Patent Office*, 2.413.917, 1947.

correspondants (III) qui recristallisent facilement de l'eau

$$R_2N.CS.S.CH_2CH_2COOH.$$
(III)

Deux d'entre eux ont déjà été préparés ([2]). Les auteurs les ont obtenus par action de la β-propiolactone sur les dithiocarbamates de sodium correspondants.

Les alcalis fixes tels que l'hydroxyde de sodium sont sans action à froid sur les composés (I). A chaud il y a décomposition de la molécule.

B. En solution alcoolique, l'hydroxylamine se fixe sur la triple liaison des dithiocarbamates de β-cyanoéthyle en donnant les amidoximes (IV), composés cristallins, peu stables, verdissant à l'air humide

$$R_2N.CS.S.CH_2.CH_2.C\begin{matrix}\nearrow N.OH \\ \searrow NH_2\end{matrix}$$
(IV)

C. Enfin le passage des nitriles (I) aux amidines (VI) par l'intermédiaire des chlorhydrates d'iminoester (V) selon Pinner se fait aisément

$$\left[R_2N-CS.S.CH_2.CH_2C\begin{matrix}\nearrow OC_2H_5 \\ \searrow\!\!\searrow \overset{+}{N}H_2\end{matrix}\right]Cl$$
(V)

$$R_2N.CS.S.CH_2.CH_2.C\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow NH\end{matrix}$$
(VI)

Cependant la purification des chlorhydrates d'amidines obtenus est laborieuse en raison de leurs solubilités identiques à celles du chlorure d'ammonium : il convient de précipiter les amidines soit à l'état d'iodhydrates relativement peu solubles, soit sous forme de picrates insolubles. Les iodhydrates obtenus sont purifiés par recristallisation dans l'eau.

Sont indiqués ci-après les points de fusion de quelques dérivés décrits dans cette Note :

R_2N—	$(CH_3)_2N$—	$(C_2H_5)_2N$—	O⟨ ⟩N—	⟨ ⟩N—
Nitriles (I).........	37-38°	huileux	86°,5	79°,5 ([1])
Amides (II).........	121°	106°	138°,5	116°
Acides (III).........	140°,5 ([2])	91°,5 ([2])	123°,5	104°
Amidoximes (IV).....	131°	59°	144°	122°
Amidines (VI).......	208° (déc.) (picrate)	189° (déc.) (picrate)	194° (déc.) (picrate)	162°,5 (iodhydrate)

Les particularités d'obtention, les autres constantes et les analyses seront insérées dans une autre publication.

([2]) T. GRESHAM, J. JANSEN et F. SHAVER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1001.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des dérivés organo-magnésiens mixtes sur les isonitroso β-dicétones*. Note de M. **Pierre Fréon**, Mme **Suzanne Samné** et M. **Frank Tatibouët**, présentée par M. Marcel Delépine.

Tandis que la plupart des dicétones réagissent normalement sur les dérivés organo-magnésiens mixtes, en donnant les glycols tertiaires correspondants, les β-dicétones se comportent différemment : on obtient, en effet, ou bien une cétone-alcool tertiaire, l'un des groupements cétone réagissant sous la forme énolique, ([1]), ([2]), ou bien une coupure de la molécule, aboutissant à la formation d'une cétone et d'un alcool tertiaire ([2]). Ceci se produit lorsque l'énolisation est difficile ou impossible par suite de la présence d'un ou deux substituants arylés ou alcoylés sur le groupement CH_2 situé entre les deux groupements cétoniques.

Nous avons étudié l'action des dérivés organomagnésiens mixtes sur les β-dicétones isonitrosées : R—CO—C(=NOH)—CO—R'.

Contrairement à ce qui a été observé jusqu'ici, avec les β-dicétones, substituées ou non, le seul produit isolé dans ce cas a été l'isonitroso-glycol résultant de la réaction normale des dérivés organo-magnésiens sur les deux groupements cétones

$$\underset{\underset{\text{NOH}}{\|}}{\text{R—CO—C}}\text{——CO—R}' \xrightarrow[+3\,\text{R}''\text{MgX}]{} \text{R—}\overset{\text{OMgX}}{\underset{\text{R}''}{\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}}}\text{——}\underset{\text{NOMgX}}{\underset{\|}{\text{C}}}\text{——}\overset{\text{OMgX}}{\underset{\text{R}''}{\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}}}\text{——R}'$$

Une troisième molécule de dérivé organo-magnésien est détruite par le groupement isonitroso, celui-ci se trouvant toutefois régénéré lors de l'hydrolyse

$$\text{R—}\overset{\text{OMgX}}{\underset{\text{R}''}{\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}}}\text{——}\underset{\text{NOMgX}}{\underset{\|}{\text{C}}}\text{——}\overset{\text{OMgX}}{\underset{\text{R}''}{\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}}}\text{——R}' \rightarrow \text{R—}\overset{\text{OH}}{\underset{\text{R}''}{\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}}}\text{—}\underset{\text{NOH}}{\underset{\|}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{\text{R}''}{\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}}}\text{—R}'$$

La principale difficulté réside dans l'isolement des isonitroso-glycols obtenus. Ils se présentent, en effet, à l'état brut, sous la forme d'un produit huileux indistillable, duquel la séparation de l'isonitroso-glycol ne se fait facilement que si celui-ci est solide. De plus, la cristallisation est toujours lente, et les rendements en produit brut sont assez variables, selon la pureté du produit directement obtenu. Ils sont rarement supérieurs à 30 %.

([1]) Vorländer, Osterburg et Meye, B. 56, 1923, p. 1136.

([2]) Kohler, Stone Jr. et S. Fuson, *Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 3181 et 3186.

Nous avons préparé les isonitroso-glycols suivants, non encore isolés à notre connaissance, et que nous pensons utiliser à diverses synthèses :

Diméthyl-2.4, *isonitroso*-3, *pentanediol*-2.4 ($C_7H_{15}O_3N$)

$$(CH_3)_2{=}C(OH){-}C({=}NOH){-}C(OH){=}(CH_3)_2,$$

obtenu par l'action de l'iodure de méthyl-magnésiun sur l'isonitroso-acétylacétone. Le rendement en produit brut est assez variable : 40 à 70 % selon la pureté du produit. Après recristallisation dans l'alcool à 95°, le produit pur fond à 194-195°, et représente un rendement de 30 à 40 %.

Analyses : C 52,46 % ; H 9,27 % ; N 8,78 %.

Théorie : C 52,17 % ; H 9,32 % ; N 8,69 %.

Diméthyl-3.5, *isonitroso*-4, *heptane diol*-3.5 : ($C_9H_{19}O_3N$) :

$$C_2H_5-C(CH_3)(OH)-C({=}NOH)-C(CH_3)(OH)-C_2H_5,$$

obtenu par action de l'iodure d'éthyl-magnésium sur l'isonitroso-acétylacétone. Rdt. 30 % ; F 145-146° après cristallisation dans le benzène.

Diphényl-2.4, *isonitroso*-3, *pentane diol*-2.4 : ($C_{17}H_{19}O_3N$) :

$$C_6H_5-C(CH_3)(OH)-C({=}NOH)-C(CH_3)(OH)-C_6H_5,$$

obtenu par action de bromure de phényl-magnésium sur l'isonitroso-acétylacétone. Rdt 30 % ; F 188°, après cristallisation dans l'alcool à 75°.

Méthyl-2, *phényl*-4 *isonitroso*-3, *pentane-diol*-2.4 : ($C_{12}H_{17}O_3N$) :

$$(CH_3)_2{=}C(OH)\quad C({=}NOH)-C(CH_3)(OH)-C_6H_5,$$

obtenu par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'isonitroso-benzoylacétone. Rdt 30 % ; F 164° après cristallisation dans l'alcool absolu.

Triphényl-1.1.3, *isonitroso*-2, *butane diol*-1.3 : ($C_{22}H_{21}O_3N$) :

$$(C_6H_5)_2{=}C(OH)-C({=}NOH)-C(CH_3)(OH)-C_6H_5,$$

obtenu par action du bromure de phényl-magnésien sur l'isonitroso-benzoylacétone. Rdt 12 % ; F 192°, après cristallisation dans l'alcool à 75°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'hexachlorocyclohexadiène*-1.5 *one*-3, *ou pseudohypochlorite de pentachlorophényle ; réactivité chimique et constitution.* Note de MM. **Léon Denivelle** et **Roland Fort**, présentée par M. Marcel Delépine.

Si certaines réactions de l'hexachlorocyclohexadiène-1.5 one-3 sont celles que présenterait l'hypochlorite de pentachlorophényle, il en est d'autres qui mettent en évidence sa structure propre, c'est le cas par exemple pour la synthèse diénique.

Nous avons indiqué précédemment [1] comment des techniques susceptibles

(1) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1514 et 1658; **237**, 1953, p. 340.

de conduire à des hypochlorites d'aryle donnent naissance en fait à des composés pour lesquels les mesures physiques prouvent une structure de cyclohexadiène-1.5 one-3 et qui possèdent certaines propriétés physiques et chimiques dont l'analogie avec celles d'hypochlorites organiques connus, est frappante.

C'est ainsi par exemple que, par action du chlore sur le pentachlorophénate de sodium on obtient non pas l'hypochlorite de pentachlorophényle, mais l'hexachloro 1.2.4.4'.5.6 cyclohexadiène-1.5 one-3 (F 51°), produit jaune comme les hypochorites d'alcoyle et doué comme eux d'une volatilité supérieure à celle du composé hydroxylé dont il dérive.

Cette hexachlorocyclohexadiène-1.5 one-3 réagit avec l'iodure de potassium en libérant deux atomes d'iode par molécule à la manière d'un hypochlorite porteur d'un atome de chlore actif. Elle exerce une action déshydrogénante sur les alcools primaires, qu'elle transforme en aldéhydes, une action chlorurante sur les phénols, sur les amines aromatiques et sur les hydrocarbures tels que le toluène qu'elle transforme en chlorure de benzyle.

Elle participe par ailleurs à des condensations qui peuvent également prêter à confusion : ainsi, avec le benzène sulfinate de sodium elle conduit quantitativement à du benzène sulfonate de pentachlorophényle et avec la benzaldéhyde, en absence de solvant, au benzoate de pentachlorophényle :

$$C_6Cl_6O + C_6H_5SO_2Na \rightarrow C_6Cl_5OSO_2C_6H_5 + NaCl,$$

$$C_6Cl_6O + C_6H_5CHO \rightarrow C_6Cl_5OCOC_6H_5 + HCl.$$

La structure de l'hexachlorocyclohexadiène-1.5 one-3, (C_6OCl_6), se manifeste cependant dans son comportement vis-à-vis de certains réactifs, dans des conditions bien déterminées. En effet si son pouvoir oxydant est un obstacle aux réactions habituelles des cétones et des orthoquinones, il est possible par contre de mettre en évidence l'existence de deux atomes de chlore mobiles dans sa molécule, en examinant son comportement avec les sels d'argent en milieu de solvant organique.

D'autre part, bien que la synthèse diènique soit réputée comme difficile dans le cas des hexadiènes polychlorés ([2]), il est possible en choisissant un philodiène approprié, à partir du composé C_6OCl_6, d'obtenir un produit d'addition caractéristique des diènes conjugués. C'est ainsi que, par chauffage avec de l'anhydride maléique, pendant trois heures à 80°, nous avons isolé des microcristaux incolores, solubles dans la soude diluée et qui après fractionnement du benzène, fondent à 219°. Leur composition centésimale correspond bien à l'un des stéréoisomères auxquels peut conduire la réaction de

---

([2]) D. D. Coffman et W. H. Carothers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2043.

Diels-Alder :

Pour $C_{10}H_2O_3Cl_6$ { Calculé %, C 30,1 ; H 0,5 ; Cl 53,38 ; O 16,1 ;
Trouvé %, C 30,3 ; H 0,8 ; Cl 53,5 ; O 16,4.

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet de ce composé n'est pas spécifique ; il ne présente qu'un seul maximum $\lambda_{max} = 212-215$ mμ ($\varepsilon = 4600$), dû à la double liaison substituée. Son spectre dans l'infrarouge ([3]) présente à 5,32 μ et à 5,52 μ deux bandes attribuables à l'anhydride cyclique pentagonal.

Enfin, il est des réactions de l'hexachlorocyclohexadiène-1.5 one-3 qui donnent naissance à des composés dont les propriétés pourraient prêter à confusion et qui, cependant, renferment également un cycle hexadiénonique. C'est le cas pour sa réaction avec le pentachlorophénate de sodium anhydre qui conduit en milieu de solvant inerte à un corps de formule globale $(C_6Cl_5O)_2$ fondant à 177°, se comportant dans diverses réactions comme s'il s'agissait du péroxyde de dipentachlorophényle $C_6Cl_5—O—O—C_6Cl_5$ (A). Or, des recherches physiques montrent qu'il s'agit en fait d'une cyclohexadiène-1.5 ones-3

complexe susceptible de subir une isomération en cyclohexadiène-1.4 one-3, analogue à celle que présentent les chlorocyclohexadiène-1.5 ones-3 de poids moléculaire moins élevé ([4]).

La mesure de la susceptibilité magnétique ([4]) de cette cyclohexadiène-1.5 one-3 complexe est de -264.10^{-6}, chiffre en bon accord avec le résultat calculé pour la formule (B) suivant la systématique de Pascal, soit $-265,7.10^{-6}$, alors que le même calcul conduirait à $-281,6.10^{-6}$ dans le cas d'un peroxyde diarylique tel que (A). Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge confirment également la structure (B) ; le spectre ultraviolet en particulier présente la superposition des spectres de l'hexachlorocyclohexadiène-1.5 one-3 et du pentachlorophénol.

([3]) Étude due à M. J. Favre du Département de physique de l'Institut français du pétrole.

([4]) Mesure effectuée par M. J. Hoarau. Laboratoire de chimie générale de la Sorbonne.

MINÉRALOGIE. — *Réaction, par frittage, du cuivre sur quelques sulfures et sulfosels naturels.* Note (*) de M. **Jean Prouvost**, transmise par M. Charles Mauguin.

En comprimant du cuivre en poudre avec un sulfure pulvérisé, pyrite chalcopyrite, bornite ou covelline, on obtient après chauffage de nouvelles phases, le plus souvent plus riches en cuivre, et pouvant être identifiées à des sulfures et sulfosels. naturels.

En incorporant du cuivre à des sulfures par une méthode électrolytique décrite précédemment [1] j'avais obtenu des espèces minérales bien définies. Pour étudier ces transformations d'une manière plus générale, j'ai utilisé ensuite la méthode de frittage que plusieurs auteurs avaient appliquée avec succès. Les nouveaux essais ont été réalisés de la façon suivante : le minéral pulvérisé et tamisé (grosseur moyenne des grains 3/10ᵉ de millimètre) et la poudre de cuivre électrolytique (grosseur moyenne des grains 20 μ) sont mélangés et comprimés dans un moule en acier sous une pression de 7 000 kg/cm^2 environ, de façon à obtenir un nombre de pastilles suffisant pour les examens ultérieurs. L'examen microscopique montre déjà que, sous ces fortes pressions, la poudre de cuivre s'agglomère et flue autour des grains des minéraux essayés, assurant ainsi avec eux un contact parfait. Ces pastilles sont placées dans un four maintenu à une température de 250° C dans un lent courant d'azote destiné à éviter l'oxydation du cuivre. Après un chauffage variant de 26 à 48 h, les éprouvettes sont examinées au microscope métallographique polarisant. Les nouveaux constituants ainsi mis en évidence sont étudiés aux rayons X par la méthode de Debye et Scherrer, soit en en prélevant directement sous le microscope, soit en les isolant par dissolution du cuivre métallique dans l'acide acétique puis triage du résidu insoluble.

Nous avons étudié les réactions du cuivre avec la pyrite, la chalcopyrite, la bornite et la covelline.

Pyrite. — Les préparations obtenues à partir de ce minéral, montrent que la pyrite n'est pas entièrement transformée après traitement, les morceaux paraissent en quelque sorte corrodés par la chalcopyrite en formation, celle-ci traverse même parfois les fragments et se glisse le long des lignes de moindre résistance. Son identification a été très facile sa couleur son pouvoir réflecteur, son action sur la lumière polarisée, jointe à la différence de dureté nettement visible vis-à-vis de la pyrite permettent de la caractériser. Néanmoins, après broyage de l'échantillon,

---

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 255; **229**, 1949, p. 519.

nous avons isolé des fragments de cette chalcopyrite et un diagramme de rayons X, fait sur leur poudre montre les raies à 3,03-1,86-1,59 Å ce qui confirme le diagnostic.

Chalcopyrite. — Nous observons la formation de bornite, reconnaissable au microscope grâce à sa couleur et surtout à son isotropie entre nicols croisés. Cette transformation progresse de la périphérie vers le centre des grains, en suivant parfois des directions privilégiées. Elle s'amorce également à partir des fissures. L'examen des sections polies montre en outre l'existence d'un minéral gris-bleu passant parfois insensiblement à la bornite : c'est de la chalcocite.

Bornite. — Après le traitement, décrit ci-dessus, la bornite a presque entièrement disparu et nous nous trouvons en présence de plusieurs produits. Parmi ceux-ci, on remarque des plages jaunâtres dont certaines portions accusent nettement les caractère optiques de la chalcopyrite. Ailleurs des îlots blancs bleuâtres sont à rapprocher de la chalcocite. Dans le diagramme de Debye et Scherrer on retrouve les raies de la chalcopyrite et, moins nettes, celles de la chalcocite.

Covelline. — Contrairement aux cas précédents, la transformation a été complète, et il ne subsiste rien du minéral primitif. Les grains ne rappellent plus la structure de la covelline, l'anisotropie a presque entièrement disparu, de même que les teintes vives de polarisation. Nous avons affaire à la chalcocite. Le diagramme de rayons X effectué sur cette chalcocite montre qu'il s'agit de la variété α, orthorhombique. Comme dans les échantillons de l'Arizona, trois raies principales apparaissent dans le spectre à 2,38-1,94-1,86 Å.

Conclusions. — L'ensemble de ces résultats montre que la marche des quatre expériences obéit à une logique simple : En ajoutant du cuivre à la pyrite, nous nous acheminons vers la chalcopyrite. La chaleur de formation de la pyrite étant forte, la transformation est difficile et l'on obtient relativement peu du nouveau corps par rapport à l'ancien.

De même l'addition du cuivre à la chalcopyrite nous conduit nécessairement à la bornite qui est le composé immédiatement plus riche en cuivre, mais en même temps il se forme de la chalcocite.

La réaction :

$$\text{Chalcopyrite}(CuFeS_2) + \text{cuivre} = \text{bornite}(Cu_5FeS_4) + \text{chalcocite}(Cu_2S)$$

n'est pas stœchiométriquement possible étant donné un excès de fer du côté gauche de l'équation. Nous devons donc admettre son départ, son affinité pour le soufre étant moindre que celle du cuivre.

En mettant en présence la bornite et le cuivre, on obtient de la chalcocite par un simple départ de fer, et de la chalcopyrite.

Cette dernière se forme par réaction du fer libéré sur la bornite restée intacte; les expériences en cours tendent à élucider ce point.

Pour ce qui est de la covelline, qu'elle soit traitée par électrolyse ou frittage, nous sommes devant le cas particulier d'un simple phénomène de réduction [2] ce qui confirme les expériences de MM. Hocart et Molé [3].

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie de l'Antécambrien dans la partie occidentale de l'Adrar des Iforas (Sahara soudanais).* Note de M. **Roman Karpoff**, présentée par M. Charles Jacob.

La moitié occidentale de l'Adrar des Iforas n'a pas encore fait l'objet d'une description stratigraphique détaillée; aussi est-il peut-être opportun de coordonner les nombreuses observations qu'il m'a été donné de recueillir sur le terrain.

Pour les noms de lieu cités, on peut se reporter à mes deux feuilles topographiques Kidal et Tessalit au 1/500 000ᵉ, dessinées par l'Institut Géographique National et parues en 1949.

Suggarien. — Il lui appartient l'ensemble des terrains les plus anciens du Sahara. Cette série apparaît dans tout le centre de l'Adrar sous forme de roches métamorphiques : migmatites, gneiss, amphibolites, quartzites, cipolins, etc. Vers l'Ouest, sa limite avec le Pharusien semble passer près l'Ifindamane, d'Izelilène, de l'Adrar Tin Echeni, de Telakak, puis par l'Adrar Tisset formé par un granite hyperalcalin à riebeckite, intrusif à l'emporte-pièce. D'importantes masses de granite ont tout occupé à partir de 10 km plus au Sud, mais on peut admettre que la limite descendait autrefois près d'Aoukenek, de Tachdaït, puis entre Aguelhoc et Idjounhane, avant de se courber vers le Sud-Est, vers l'amont d'In Choumadjène.

Un autre affleurement suggarien apparaît à l'Ouest contre la vallée du Tilemsi. Au Nord et au Nord-Ouest la limite avec le Pharusien est difficile à préciser étant donné le parallélisme des plis dans ces séries, mais elle pourrait remonter de l'embouchure de l'Oued Elioudj jusqu'au Nord d'In Tanaout, où elle tournerait pour redescendre à 2 km 500, à l'Est du pont sur l'Oued Tarlit, passant vers le Sud à 6 km en amont d'Aguelhoc où j'ai découvert en février 1942 une remarquable discordance angulaire de près de 40° entre les migmatites et les gneiss suggariens d'une part, les roches moins métamorphiques du Pharusien d'autre part. Cette discordance angulaire se poursuit sur la rive droite de l'Oued Rataï, puis s'atténue

(2) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 379-381.

(3) *Cf.* Molé, *Thèse*, Paris, 1952.

avant d'atteindre la piste Aguelhoc-Gao. Plus au Sud, elle passe à 2 km en amont du radier de l'Oued Tadjmart, puis en aval de la piste dans l'Oued Telrecht et se termine vraisemblablement à la confluence de l'Ibdekkene et du Tilemsi. Dans ce second grand affleurement long de près de 150 km, le Suggarien est représenté par des roches généralement très métamorphiques, banales, à part un remarquable niveau de quartzite à disthène bleu, sur la rive droite de l'Oued Tadjmart le long de la piste.

Pharusien. — Près d'Aguelhoc, le Pharusien débute localement par des quartzites plus ou moins grossiers, ainsi que par des coulées de laves surtout andésitiques accompagnées de tufs et de brèche conglomératique. On y trouve par ailleurs micaschistes, conglomérats, quartzites, amphibolites, cipolins, schistes à cordiérite, etc. Les granites et les granodiorites sont abondants et variés; quant aux dykes de microgranite et de rhyolite, ils forment des essaims sans doute uniques au monde par leur abondance. Les roches basiques sont plutôt rares.

Nigritien. — Le Nigritien est le terme le plus récent de l'Antécambrien du Sahara central (1); il s'apparente à l'Infracambrien défini par P. Pruvost (2). Il n'offre aucune parenté avec le Pharusien, sur lequel il est discordant et dont il renferme les granites sous forme de galets.

Dans l'Adrar occidental, le Nigritien est surtout représenté par de vastes coulées rhyolitiques discordantes sur le Pharusien plissé et sur les granites, ainsi que par les dykes d'émission de ces laves, et par des conglomérats et arkoses parfois très épais, riches en galets de granite et de rhyolite. J'attribue au Nigritien les rhyolites formant les Adrars Oumessa-Izelilène-Immazouélène, les Adrars Tira'rar, In Koufi et Tékerzé ainsi que les rhyolites en coulées au Sud-Ouest de Kidal.

Le Nigritien semble avoir une grande extension géographique; les rhyolites et conglomérats du Précambrien III du Sud marocain décrits par G. Choubert (3) et par M. Alia Medina pour le territoire espagnol (4), les coulées de rhyolite des Eglab relevées par P. Gevin (5), les arkoses et conglomérats de la Série pourprée de l'Ahnet (6) pourraient ainsi dater de la même époque, si l'on tient compte de ressemblances lithologiques et stratigraphiques allant jusqu'à l'identité.

---

(1) R. Karpoff, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 428.

(2) *Bull. Soc. belge de Géol., de Paléontol. et d'Hydrologie*, LX, 1, 1951, p. 43-65.

(3) *C. R. 19e Congrès Géol. International*, section 1, Alger 1952.

(4) *C. R. 19e Congrès Géol. International*, section 1, Alger 1952.

(5) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1129.

(6) J. Follot, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1996.

GÉOLOGIE. — *Concordance et discordance du poudingue de Palassou, près d'Orignac (Hautes-Pyrénées).* Note de M. **Pierre Hupé**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Une étude de détail du poudingue de Palassou aux environs d'Orignac, dans la vallée de l'Arret-Devant et celle de l'Arret-Darré, me conduit à préciser sa composition et ses conditions de formation.

a. Coupe de l'Arret-Devant. — Sur la route de Montgaillard à Hitte, il se montre subvertical et s'appuie en concordance sur le Lutétien dont le sommet est représenté par des sables quartzeux. Les éléments roulés du poudingue sont formés à cet endroit de calcaires variés du Crétacé supérieur, auxquels s'ajoutent des éléments de marnes lutétiennes. En se déplaçant vers le Nord, c'est-à-dire en s'élevant dans la formation conglomératique, il apparaît des éléments peu ou pas roulés de schistes chloriteux paléozoïques et des galets de microbrèches à éléments métamorphiques provenant du flysch sénonien. Ce dernier affleure d'ailleurs directement sous le Palassou à 400 m environ au Nord du pont de la route de Hitte, sous la forme de dalles calcaires à patine ocrée, affectées d'un faible pendage. Plus au Nord encore, à l'entrée du ravin de direction Nord-Sud qui monte vers Hitte, il s'ajoute aux éléments provenant du Crétacé supérieur : 1° des fragments d'épisyénites à barkévicite d'âge crétacé, dont certaines, à très gros éléments, rappellent exactement celles qui affleurent plus au Sud entre Gerde et Asté ; 2° de gros blocs d'Urgo-Aptien ; 3° des galets de dolomie noire probablement jurassique ; 4° des éléments de schistes rouges permiens.

b. Coupe de l'Arret-Darré. — Comme dans la coupe précédente, le poudingue de Palassou subvertical s'appuie en concordance sur les sables quartzeux éocènes. Les premiers bancs, qui alternent avec des marnes grises, ne comportent que des éléments empruntés au Lutétien et au Crétacé supérieur. Mais vers le Nord, c'est-à-dire à des niveaux plus élevés, les galets du Lutétien et de Crétacé supérieur finissent par disparaître, tandis que le poudingue s'enrichit rapidement en galets d'Urgo-Aptien bien roulés, dépassant rarement 10 cm. Ceci jusqu'à environ 500 m au Sud du hameau d'Ortignac. Brusquement alors, le conglomérat prend une allure franchement bréchique, les éléments anguleux d'Urgo-Aptien et de Dolomie jurassique atteignent une taille considérable (jusqu'à plusieurs mètres cubes) et il vient s'y adjoindre des fragments de marnes probablement liasiques, de calcaires jaunes du Lias inférieur ou du Trias, et même des éléments de Permien rouge. Un peu plus au Nord enfin, vers le confluent du ravin qui descend d'Ortignac, on voit apparaître sur la rive gauche de l'Arret un vaste affleurement de schistes métamorphiques injectés de pegmatite et de granite, tandis que sur la rive droite s'observe un poudingue à éléments d'Urgo-Aptien bien roulés, probablement séparé par une faille du Cristallophyllien précédent.

Les deux coupes que nous venons de décrire succinctement ont plusieurs caractères communs et peuvent s'interpréter de la façon suivante : 1° au fur et à mesure que l'on s'élève dans la formation conglomératique, les éléments détritiques correspondent dans l'ensemble à des terrains situés de plus en

plus bas dans la série soumise plus au Sud, au même moment, à l'orogénèse éocène et à l'érosion qui en résultait; 2° ces éléments proviennent en général de régions situées à quelques kilomètres au Sud, sensiblement sur la même transversale que la zone de sédimentation conglomératique correspondante. C'est ainsi que les seuls gisements originels possibles pour les brèches à éléments métamorphiques et pour les galets d'épisyénite à gros éléments de la vallée de l'Arret-Devant se trouvent sensiblement sur le méridien de ce ruisseau. Leur non-existence dans le poudingue de l'Arret-Darré reflète leur absence dans les séries en place à l'Est de ce méridien. Autrement dit, les décharges conglomératiques suivaient à peu près la ligne de pente générale de la chaîne en voie de surrection; 3° l'existence d'affleurements du flysch crétacé ou même du socle paléozoïque métamorphique au sein de la formation conglomératique ne peut guère s'interpréter que de deux manières : ou bien on a affaire à des klippes sédimentaires, au sens de P. Lamare, c'est-à-dire à de vastes paquets allochtones, sédimentés à une certaine distance de leur gisement d'origine et en partie démolis sur place pour alimenter une sédimentation bréchique; ou bien il s'agit de pointements anticlinaux formés pendant l'Éocène et ayant subi un décapage syntectonique plus ou moins important avant leur ensevelissement sous la nappe conglomératique.

En fait la première de ces hypothèses ne saurait être retenue, car elle implique l'existence, au maximum à quelques kilomètres au Sud de la région étudiée, d'une série *complète* allant du Crétacé supérieur au Cristallophyllien — avec Permien, Trias, Lias, Dolomie jurassique et Urgo-Aptien — alors que toutes les études récentes y démontrent au contraire la superposition directe du Crétacé sur le socle primaire. Une telle série complète existe bien en bordure de la Zone axiale, mais on est là à 10 ou 15 km du poudingue de Palassou, c'est-à-dire à des distances incompatibles avec le transport de klippes sédimentaires.

Reste la seconde hypothèse qui revient à admettre la présence, au Nord d'Orignac, d'une autre série complète, symétrique septentrionale de la précédente par rapport à l'aire de transgressivité directe du Crétacé sur le Primaire, c'est-à-dire à la zone qui s'étend environ de la latitude de Bagnères-de-Bigorre à celle de Montgaillard.

En résumé, tandis qu'à la bordure Nord de cette dernière zone, le poudingue de Palassou se montre concordant avec le Lutétien, il apparaît au contraire, plus au Nord, discordant sur des terrains plus anciens affectés d'accidents contemporains de la sédimentation conglomératique. Le passage d'un régime à l'autre est particulièrement brutal, puisqu'il se fait sur une distance Nord-Sud de l'ordre de 1 km.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la présence d'un Ptérosaurien gigantesque dans les phosphates de Jordanie.* Note (*) de M. **Camille Arambourg**, présentée par M. Charles Jacob.

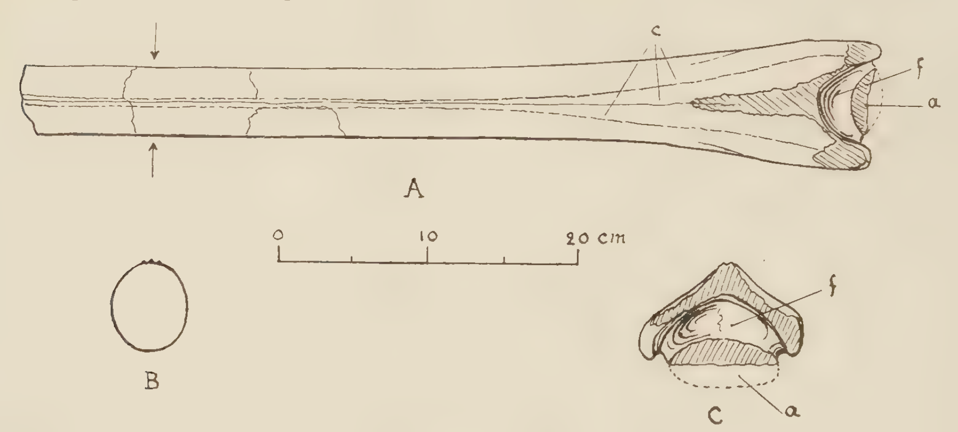
On sait que le Crétacé supérieur de Jordanie et de Palestine renferme dans ses horizons terminaux une zone phosphatée meuble, comparable à certains égards à celle de l'Égypte. Aux environs d'Amman, cette formation est exploitée en raison de sa teneur élevée en phosphate de chaux (jusqu'à 70 %), ce qui a permis de recueillir une faune abondante, caractéristique du Mæstrichtien.

Parmi les Invertébrés les plus typiques je citerai (d'après les déterminations de M. Sornay) : *Libycoceras ismaeli* Zitt. var. et *Didymoceras* sp. ind. Les Vertébrés, abondants, consistent en Poissons parmi lesquels : *Corax Kaupi* Ag., *Scapanorhynchus rapax* (Quaas); *Scapanorhynchus tenuis* Davis, *Lamna biauriculata* Wan., *Lamna serrata* (Ag.), *Ginglymostoma lehneri* Ler., *Enchodus libycus* (Quaas), *Enchodus bursauxi* Aramb., *Enchodus elegans* Dart. et Cas., *Stephanodus libycus* (Dames), *Stratodus apicalis* Cope, ainsi que des Reptiles : *Mosasaurus* (*Leiodon*) cf. *anceps* (Owen), *Mosasaurus beaugei* Aramb., *Platecarpus ptychodon* Aramb., *Globidens ægyptiacus* Zdansky, *Plesiosaurus mauritanicus* Aramb., *Crocodilus* sp., Tortues, etc. Tout cet ensemble est caractéristique des phosphates mæstrichtiens de la Mésogée méridionale et de la côte occidentale d'Afrique et présente, comme je l'ai montré ailleurs, des rapports biogéographiques évidents avec la faune du Crétacé supérieur américain.

Mais le gisement d'Amman renferme, en outre, des ossements qui paraissent appartenir à un Ptérosaurien de très grande taille. Ces ossements sont caractérisés à la fois par leurs dimensions remarquables et par l'extrême minceur de leurs parois osseuses : c'est ainsi, par exemple, que pour une diaphyse longue de 50 cm et large au milieu de 50 mm, l'épaisseur de la paroi osseuse dépasse à peine 2 mm; la cavité de l'os est entièrement remplie de grès phosphaté et ne présente aucune trace de spongiosité ou de trabécules osseux. Cette extrême minceur exclut toute possibilité d'attribution de ces ossements à un Tétrapode marcheur notamment à quelque Cœlurosaurien du groupe des Ornithomimidés dont les os, quoique pneumatisés, ont une autre résistance. De même aucun Oiseau ne présente de structure osseuse aussi légère. Par contre celle-ci correspond exactement à celle des grands Ptérosauriens de la fin du Crétacé tels que *Pteranodon* ou *Nyctosaurus*.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

Parmi les pièces recueillies figure d'ailleurs un fragment qui peut être identifié comme une portion distale de métacarpien V d'un représentant de ce groupe. C'est un os cylindrique, parfaitement symétrique, dont la partie conservée mesure 0,55 m de long; sa section, sensiblement circulaire, de 60 mm de diamètre au point de rupture de l'os, s'élargit vers l'extrémité distale où elle atteint 85 mm de diamètre transversal. En ce point on distingue la trace d'une poulie articulaire transversale sur l'une des faces de l'extrémité



Métacarpien V de Ptérosaurien. — A, face dorsale; B, section; C, face articulaire distale. *a*, poulie; *c*, crêtes; *f*, fosse.

osseuse, tandis que, sur la face opposée, se trouve une fosse profonde immédiatement en arrière de la poulie. Sur la face de l'os faisant suite à cette fosse, on distingue une crête médiane faiblement saillante qui se poursuit jusqu'à l'extrémité brisée de l'os; cette crête est flanquée de deux autres semblables, mais irrégulières qui, d'abord largement écartées dans la partie articulaire, convergent rapidement vers la première qu'elles accompagnent parallèlement dans toute sa longueur. Ces crêtes peuvent être interprétées comme des traces d'insertions aponévrotiques des trois métacarpiens styliformes qui, chez les Ptérosauriens, supportent trois doigts armés de griffes à la face dorsale du métacarpien principal. En accord avec cette interprétation, la cavité distale de cette même face peut être considérée comme fonctionnellement destinée au blocage, dans la position d'extension alaire, de la butée oléocrânienne de la première phalange, car des dispositions analogues ont pu être observées chez les grands Ptérosauriens du Kansas.

Toutefois, on ne saurait tenter d'assimiler le fossile jordanien à aucun des types connus, en raison des dimensions de ses reste qui impliquent une taille très supérieure à celle de *Pteranodon*.

C'est la première fois que des restes de grands Ptérosauriens crétacés sont signalés dans le Bassin de la Mésogée africaine.

PALÉOGÉOGRAPHIE. — *Répartition géographique des berceaux et des refuges.* Note (*) de Mme **Geneviève Bouillet** et M. **André Cailleux**, transmise par M. Emmanuel de Margerie.

La localisation géographique du *berceau* d'une famille d'animaux ou de

(*) Séance du 21 décembre 1953.

plantes, c'est-à-dire du lieu où elle apparaît pour la première fois dans l'histoire géologique, dépend évidemment de circonstances particulières à chaque famille; et de même pour les *refuges*, qui sont les lieux où subsiste finalement une famille éteinte ailleurs. Mais si l'on considère, non plus une seule famille, mais un assez grand nombre, on peut espérer en tirer quelques renseignements plus généraux. C'est ce que nous avons tenté, à titre préliminaire, pour des familles terrestres ou d'eau douce, représentées à l'état fossile (et beaucoup aussi à l'état vivant). Nous avons ainsi noté tous les berceaux et refuges indiqués, d'une part, dans L. Joleaud (1939, *Atlas de Paléobiogéographie*), de l'autre, dans Boule et Piveteau (1935, *les Fossiles*). Les nombres de familles inventoriées se répartissent comme suit :

	Mamm.	Aves.	Rept. terr.	Amph.	Pisc.	Gastero-poda.	Arthro-poda.	Total.
Berceaux..........	73	23	21	11	5	11	14	158
Refuges...........	40	5	8	3	2	9	5	72

Au total, les résultats s'ordonnent ainsi (tableau) :

	Pourcentages.			Densités.		
	B.	S.	R.	$\frac{100\,B}{S}$.	$\frac{100\,R}{S}$.	$\frac{100\,R}{B+R}$.
Eurasie..................	51	41	21	120	50	30
Afrique..................	8	22	19	40	90	70
Amérique Nord et Centre..	28	17	15	160	90	35
Amérique du Sud.........	8	13	19	60	150	70
Australie + Tasmanie.....	3	5,7	7	50	120	70
Indonésie (*).............	0	1,3	9	0	700	100
Madagascar..............	0,4	0,4	4,4	100	1100	90
Nouvelle-Zélande.........	0,2	0,2	2,7	100	1300	95
Antarctique (*)..........	0,2	0,1	0,4	200	400	65

B, Berceaux; R, Refuges; S, Surfaces observables, glaces exclues.

(*) Valeurs numériques très incertaines, soumises à large révision.

Bien que l'échantillonnage soit très incomplet, et inégal, et malgré les lacunes de nos connaissances en maintes régions, quelques conclusions peuvent êtres formulées, à titre provisoire. La répartition des berceaux et celle des refuges sont très différentes. Par le pourcentage des berceaux, les différents continents se classent dans le même ordre que par leur surface observable à une exception près (l'Afrique, 2e pour la surface, est 3e pour les berceaux). Tout se passe, en première approximation du moins, comme si l'on avait d'autant plus de chances d'observer un berceau, que la surface d'investigation est plus grande.

Pour les refuges le problème est un peu plus complexe; un facteur supplémentaire intervient : l'isolement. La densité des refuges, faible sur les grandes

masses continentales septentrionales proches ou d'un seul tenant (Amérique du Nord, Eurasie, Afrique : 50 à 90), est forte au contraire sur les continents plus isolés et austraux (Amérique du Sud, Australie + Tasmanie : 120 à 150) et plus forte encore sur les terres insulaires (Indonésie, Madagascar, Nouvelle-Zélande, etc., 700 à 1300).

On pourrait objecter que ces inégalités traduisent peut-être seulement l'inégalité de nos connaissances. Mais on peut y répondre en rapportant le nombre des refuges à la somme : refuges + berceaux. On trouve, cette fois encore, des pourcentages faibles pour les deux gros blocs septentrionaux (Eurasie, 30; Amérique du Nord, 35) et forts au contraire pour les terres australes (60 à 100) et même pour l'Afrique (70), probablement parce que la zone saharo-arabique a, au cours de nombreuses périodes, été désertique et a formé barrière entre Eurasie et Afrique Centrale. Au total, on retrouve ici, fixé numériquement, un fait qualitativement connu par ailleurs : plus une terre est lointaine, plus longtemps les familles nouvelles mettent-elles à y parvenir, plus longtemps aussi les familles anciennes, à l'abri de la concurrence, peuvent-elles y persister. Résultat en bon accord avec la notion de dispersion aléatoire (1) et de permanence d'ensemble des continents et océans (2).

Il y aurait là une méthode pour analyser les probabilités de connexions émergées anciennes entre îles ou continents. Il serait intéressant de l'appliquer, non plus, comme ici, à l'ensemble des temps géologiques, mais à une période ancienne limitée (par exemple : le Permien ou le Carbonifère). Des inventaires beaucoup plus étendus et plus précis sont évidemment nécessaires.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le maltose et ses variations dans les tubercules d'*Aconitum napellus *L.* Note (*) de Mme **Suzanne Lascombes** et M. **Jules Carles**, présentée par M. Raoul Combes.

La maltose existe à l'état libre, à côté du saccharose, dans les tubercules de l'*Aconitum napellus* L. Les variations inverses de ces deux glucides accusent un déséquilibre physiologique assez net dès que la plante est cultivée très au-dessus ou très au-dessous de son altitude normale.

La présence du maltose n'avait été constatée jusqu'ici de façon irréfutable que chez trois plantes seulement : *Mercurialis perennis* L. (1), *Umbi-*

(1) G. G. Simpson, *Bull. Am. Mus. Nat. Hist.*, **99**, 1952, p. 163-176; A. Cailleux, *Biogéographie mondiale*, Coll. *Que sais-je?*, 1953.

(2) *Ibid.* et J. Piveteau, *Mammalia*, 5, n° **2**, 1941, p. 33-49; G. G. Simpson, *Amer. J. Sci.* **241**, 1943, p. 1-31.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) P. Gillot, *Recherches chimiques et biologiques sur le genre* Mercurialis, *Thèse*, Nancy, 1925.

licus pendulinus D. C. ([2]) et *Bolbostemma paniculatum* Franquet ([3]). Malgré les difficultés de cette mise en évidence, nous l'avons découvert chez l'*Aconitum napellus* où personne ne l'avait signalé, bien que cette plante ait été l'objet de nombreux travaux.

Après avoir stabilisé, dès la fin de la floraison, les tubercules par l'alcool bouillant, d'après la technique de Bourquelot, nous avons analysé les glucides dans le résidu aqueux de la distillation. Ce résidu contient 0,90 % de sucre réducteur. Après action de l'invertase, la quantité de réducteur atteint 2,15 %, d'où l'on peut conclure à la présence de 1,25 % de sucre interverti. Mais le pouvoir rotatoire reste très élevé, laissant soupçonner une hydrolyse incomplète. Après action de l'acide chlorhydrique dilué, le pouvoir réducteur augmente encore et nous obtenons un total de 2,90 % de glucides. Le pouvoir rotatoire de ces glucides étant très dextrogyre, + 20°, peut très bien s'expliquer si nous admettons une forte prédominance du glucose en face du fructose provenant de l'hydrolyse du saccharose. Cet oside nouveau serait donc constitué du seul glucose : d'après le pouvoir rotatoire initial et ses variations au cours de l'hydrolyse, nous avons supposé l'existence du maltose. Soumise à l'action de l'α-glucosidase, apportée sous forme de takadiastase, l'hydrolyse s'est avérée complète, confirmant ainsi notre hypothèse. Traitée par la phénylhydrazine, notre solution a fourni une maltosazone bien caractérisée, précipitant par refroidissement et présentant au microscope de beaux cristaux tabulaires groupés en rosaces, très solubles dans l'alcool méthylique.

	Avant l'hydrolyse.	Après l'invertase.	Après la takadiastase.
Pouvoir rotatoire........	+ 96°,5	+ 58°,5	+ 20°
Sucres réducteurs (%)....	0,90	2,15	2,90

Nous pouvons donc conclure que, pour 2,90 de glucides solubles, nous avons 1,20 de saccharose, aux environs de 1,50 de maltose et une très petite quantité d'oses qu'il est très difficile d'évaluer par la liqueur de Barfoed, étant donné leur faible taux et l'action réductrice non négligeable du maltose.

Le maltose est donc très important chez l'Aconit, puisqu'il arrive à dépasser 50 % des glucides solubles. Cette teneur est d'ailleurs variable, et l'altitude est l'un des facteurs qui influent sur elle. Cueillis dans une de leurs stations normales des Pyrénées, aux environs de 1400 m, un certain nombre de ces tubercules a été repiqué dans les champs d'essais de l'École Nationale Supérieure d'Agronomie de Toulouse, à 150 m d'altitude, tandis que d'autres l'étaient au jardin botanique du Pic du Midi de Bigorre,

---

([2]) M. Bridel, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 7, 1925, p. 181.

([3]) H. Colin et R. Franquet, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 890.

à 2 850 m d'altitude. Après les avoir récoltés à la fin de leur développement, nous en avons dosé les principaux constituants.

(%) du poids sec...	à 150m.	à 1400m.	à 2850m.
Glucides totaux	45,63	61,30	66,20
Amidon	40	45,65	48,60
Glucides solubles	5,63	15,60	17,60
Oses	0,08	0,33	0,93
Saccharose	4	7,32	6,67
Maltose	1,55	8	10
Protides	13,65	8,05	6,7
Cendres	3,8	4,45	2,6

Un simple coup d'œil sur ces chiffres révèle, en fonction de l'altitude, les variations importantes et complémentaires du maltose et des protides. La diminution des protides avec l'altitude et l'augmentation corrélative des glucides est bien connue depuis les travaux de R. Combes et M. Th. Gertrude ([4]) : il est curieux de constater que cette augmentation porte essentiellement sur le maltose, à tel point que la somme des protides et du maltose est pratiquement constante.

A 1400 m, les teneurs en saccharose et maltose sont presque égales et représentent 51 et 47 % des glucides solubles. Au Pic du Midi, le maltose dépasse largement le saccharose, 57 % en face de 38 %. A Toulouse en revanche, la teneur en maltose diminue considérablement et ne représente plus que 28 % des glucides solubles pour 69 % de saccharose. L'examen de ces proportions relatives semble témoigner d'un état de déséquilibre physiologique chez la plante que l'on écarte trop de l'altitude où elle croît normalement; elle souligne l'importance que peut prendre le maltose dans le métabolisme végétal.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme glucidique d'une Borraginacée vivace :* Anchusa sempervirens. II. *L'évolution du double équipement glucidique des racines au cours du cycle végétatif.* Note de MM. **Robert Bourdu** et **Marcel Quillet**, présentée par M. Raoul Combes.

L'évolution différentielle du stock des glucosides et fructosides de la racine d'*Anchusa s.* est suivie au cours de l'année. On en tire une première indication sur le rôle physiologique de chacune de ces réserves. L'amidon semble former la réserve de fond; les fructosides seraient comme une sorte de volant glucidique qui suit la teneur en saccharose et les variations de détail du cycle végétatif.

Nous avons fait connaître dans une Note récente la complexité de l'équi-

([4]) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 601.

pement glucidique des racines d'*Anchusa sempervirens* ([1]). La composition en glucosides et en fructosides subit au cours de l'année une évolution notable mais assez lente qui permet de suivre la disparition ou l'augmentation préférentielle de l'une ou l'autre des deux familles de sucres.

Une telle discrimination semble impliquer pour chacune une signification physiologique différente, et l'on peut espérer en confrontant des études de même genre en tirer une indication intéressante sur les rapports réciproques de ces différents sucres et sur leur fonction propre, du moins chez les Borraginacées.

L'évolution de l'amidon et des dextrines se discerne déjà sur une succession de coupes colorées par l'eau iodo-iodurée. Dès la reprise de la végétation, en février, les petits grains arrondis, fortement colorés en bleu disparaissent progressivement des zones externes de l'écorce et de la moelle où ils formaient une réserve très abondante. Il n'en reste bientôt plus que dans la région profonde de l'écorce et dans les parenchymes périlibériens. Les grains sont évidemment en voie d'hydrolyse mais on ne distingue jamais d'érythrodextrines diffuses dans les cellules.

Dès le mois d'août par contre, sitôt la fin de la fructification, le stock d'amidon se reconstitue rapidement et l'on commence à observer d'une façon qui s'accentue de plus en plus jusqu'en décembre, de nombreux grains entièrement rouges et une teinte diffuse brun rouge dans les cellules avoisinant le liber, localisant ainsi ces érythrodextrines que nous avons pu extraire à l'eau tiède.

La présence de telles dextrines au moment où il y a excès de production glucidique, et d'une façon de plus en plus nette au fur et à mesure que l'activité enzymatique se ralentit, semble bien indiquer qu'il s'agit là d'une substance en voie de polymérisation et non de dégradation.

L'évolution des fructosides peut se suivre par une série de chromatogrammes sur papier. On observe toujours le même nombre de taches, mais le stock subit une hydrolyse profonde à l'époque du maximum d'activité végétative : alors que c'était en effet les glucofructosanes les plus polymérisés qui dominaient pendant la période de repos ce ne sont plus guère que les fructosides à petites molécules qui subsistent au moment de la floraison sans que pour cela la proportion de réducteur soit sensiblement augmentée.

Ces renseignements sont confirmés, complétés et nuancés par l'analyse chimique. Nous l'avons poursuivie tout au long de l'année, chaque fois sur un lot d'une dizaine d'individus tirés d'une même population, groupée spontanément sur un même sol, et dans la même ambiance de lumière et d'humidité, près de Verrières (Seine-et-Oise).

([1]) R. Bourdu et M. Quillet, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1751.

Durant la croissance et la floraison, le stock glucidique total s'épuise très rapidement jusqu'à tomber à la moitié de sa valeur initiale, pour remonter aussitôt presque à son taux de départ.

En gros, la chute du taux de l'amidon et celle des fructosides sont parallèles, comme d'ailleurs la remontée.

Mais tandis qu'au moment de la floraison, l'amidon atteint son minimum et que les achroodextrines, d'ordinaire toujours présentes en petite quantité, tombent brusquement à zéro, on voit s'amorcer une légère mais nette remontée du saccharose et des fructosides produisant un maximum relatif et temporaire avant la grande remontée d'automne.

Par un phénomène inverse au moment où la partie aérienne de la plante se réduit à une rosette radicale, au moment où l'amidon et les dextrines passent par leur maximum on voit nettement baisser ensemble le taux du saccharose et des fructosides.

Le taux du réducteur varie peu; celui des dextrines également mis à part la chute brusque au moment de la floraison.

Évolution des glucides. (Quantités pour 100 g d'organes secs).

Date.	R.	S.	F.	A.	D($a+e$).	Total.	Observations.
22 janvier...	0,88	6,40	13,43	38,60	–	59,31	Fin du repos.
16 mars....	0,95	5,69	7,08	19,76	1,71 a	35,19	Reprise de la végétation.
7 mai.....	0,58	6,84	8,12	18,50	0	34,04	Floraison.
19 juin....	0,67	5,76	6,00	18,90	1,00 a	32,33	Fin de la floraison.
6 août....	0,50	5,00	10,57	29,00	0,30 a	45,37	Début du repos.
5 octobre..	0,48	4,45	17,60	32,00	0,64 $a+e$	55,17	Repos.
26 »	0,46	2,97	14,75	33,64	0,53 $a+e$	52,35	»
30 novembre	0,40	3,04	13,43	33,27	0,71 $a+e$	50,85	»

R, réducteurs; S, saccharose; F, fructosides; A, amidon; D, dextrines; a, achroodextrines; e, erythrodextrines.

Les glucofructosanes paraissent donc dépendre du taux du saccharose présent dans les racines comme on l'a déjà vu pour les Composées. Ce saccharose résulte évidemment de l'excès du produit de la photosynthèse et de l'hydrolyse de la réserve glucidique sur la consommation : quand la photosynthèse et l'hydrolyse de l'amidon sont toutes les deux très intenses, comme cela se passe à la fin de la croissance de la plante, une légère poussée de fructosides peut apparaître; inversement lorsque l'amidon s'accumule et que la photosynthèse est réduite, le taux du saccharose et des fructosides doit baisser.

Ainsi, en première analyse, les glucofructosanes semblent comme une

sorte de volant glucidique facilement synthétisé, immédiatement hydrolysable, suivant les vicissitudes du cycle végétatif de plus près que l'amidon fortement polymérisé, qui constituerait, au contraire, la grosse réserve stable de la plante.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'action, sur la croissance des cultures de tissu, du liquide séminal d'*Allanblackia parviflora *A. Chev.* Note de M. **Jean Nitsch**, présentée par M. Raoul Combes.

Le liquide séminal d'*Allanblackia parviflora* A. Chev. contient un principe thermostable stimulant significativement la croissance des tissus de Topinambour et de crown-gall de Scorsonère cultivés *in vitro*. La stimulation, de l'ordre de grandeur de celle exercée par le lait de Coco, pourrait être due, au moins partiellement, à la présence, dans le liquide naturel, de certains amino-acides.

Nous avons recherché si le liquide séminal d'*Allanblackia parviflora* A. Chev. (1) serait doué, vis-à-vis des cultures de tissus, de propriétés stimulantes comparables à celles du lait de Coco.

Les essais ont été effectués en utilisant une modification de la technique classique de culture des tissus végétaux permettant l'emploi de 5 cm³ de milieu par tube. Le milieu de base comprenait : les sels minéraux proposés par Heller (2), les oligo-éléments de Nitsch (3) additionnés de nitrate de cobalt (6.10^{-5}), de glucose (5 %), d'acide indol-3-acétique (10^{-6}), d'hydrolysat de caséine (4), (1 cm³/l) et de gélose (0,8 %). Dans le cas des tissus de crown-gall, l'acide indol-3-acétique a été omis. Le pH du milieu de base et des « laits » de Coco et d'*Allanblackia* a été ajusté à 5,5 avec une solution de potasse. Tous les milieux ont été stérilisés à l'autoclave à 110° C, pendant 15 mn.

Sur ces milieux furent ensemencés, à raison de dix par série, des petits fragments de deux catégories de tissus réagissant particulièrement bien au lait de Coco, à savoir le Topinambour (5) et la souche de crown-gall de Scorsonère de Gautheret (6). Les explantats, des fragments de poids et de volumes égaux, pesaient 22 mg chacun dans le cas des tissus de Topinambour et 56 mg dans le cas des tissus de Scorsonère. Ces fragments furent déposés à la surface des milieux.

---

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1760.

(2) C'est-à-dire, par litre : KNO_3 (600 mg), NaCl (500 mg), KCl (400 mg), $MgSO_4$, 7 H_2O (500 mg), KH_2PO_4 (100 mg), $CaCl_2$, 6 H_2O (50 mg).

(3) *Amer. J. Bot.*, 38, 1951, p. 566-577.

(4) « Vitamin free enzymatic casein hydrolysate » fabriqué par N. B. C., Cleveland, Ohio, U. S. A.

(5) L. Duhamet, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1353.

(6) L. Duhamet, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 770.

Au bout de trois semaines environ de culture à 25° C, les explantats ont été pesés. Les résultats, représentés graphiquement sur la figure 1, montrent que le liquide séminal d'*Allanblackia* stimule la croissance comme le fait le lait de Coco.

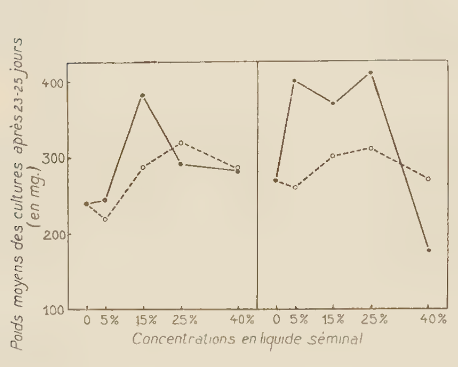


Fig. 1.

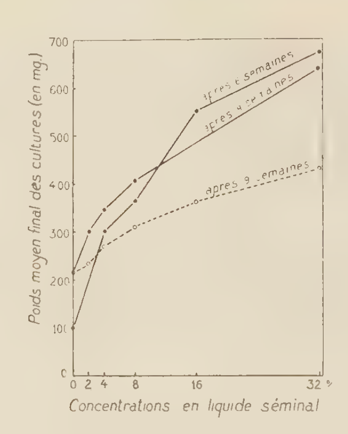


Fig. 2.

Fig. 1. — Action des « laits » de coco (courbe en tirets) et d'*Allanblackia* (courbe en trait plein) sur la croissance du parenchyme vasculaire de topinambour (graphique gauche) et des tissus de crown-gall de scorsonère (graphique droit) cultivés en présence d'hydrolysat de caséine. *En ordonnée :* poids moyen des cultures après 23-25 jours. — *En abscisses :* concentration en liquide actif.

Fig. 2. — Action des « laits » de coco (courbe en tirets) et d'*Allanblackia* (courbe en trait plein) sur la croissance du parenchyme vasculaire de topinambour en l'absence d'hydrolysat de caséine. *En ordonnée :* poids moyen des cultures après six semaines (courbe 1) et neuf semaines (courbe 2). — *En abscisse :* concentrations en liquide actif.

Quelques remarques permettent de préciser cette comparaison :

1° Le principe actif du liquide séminal d'*Allanblackia*, de même que celui du lait de Coco, n'est pas détruit par la chaleur.

2° Comme dans le cas du lait de Coco, ce principe actif est vraisemblablement différent de l'acide indol-3-acétique, car cette auxine ne stimule pas de façon appréciable la croissance des tissus de crown-gall de Scorsonère.

3° Une partie du principe actif des « laits » de Coco et d'*Allanblackia* pourrait être constituée par un mélange d'acides aminés. En effet, l'hydrolysat de caséine à lui seul stimule la croissance des tissus de Topinambour (tableau). D'autre part, en l'absence d'hydrolysat de caséine, l'action des « laits » de Coco et d'*Allanblackia* est encore plus marquée (*fig.* 2).

4° L'ensemble de nos recherches préliminaires montre que le lait d'*Allanblackia* est au moins aussi actif que le lait de Coco, excepté aux fortes concentrations, lorsque le milieu ne renferme pas d'hydrolysat de caséine (*fig.* 2); il semble même que le liquide séminal d'*Allanblackia* soit plus actif que le lait de Coco. De nouvelles recherches permettront de préciser ce point.

*Action de l'hydrolysat de caséine, du lait de Coco et du lait d'*Allanblackia *sur la croissance des tissus de Topinambour*

	Poids initial (mg).	Poids final (mg).	Accroissement (mg).	Accroissement en % du témoin.
Témoin (sans caséine)	22	204	182	100
» + caséine	»	241 (*)	219	120
Témoin + caséine + lait de Coco (15%)	»	317 (**)	295	162
Témoin + caséine + lait d'*Allanblackia* (15%)	»	384 (**)	362	199

(*) Différence avec le témoin sans caséine significative au niveau 2%.
(**) Différence avec le témoin avec caséine hautement significative. La différence entre les résultats correspondants aux « laits » de Coco et d'*Allanblackia* (lignes 3 et 4) n'est pas significative.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Résistance de* Neurospora tetrasperma *aux fortes doses d'auxine et relation avec l'hypothèse de l'existence des « métabolites antiauxines »*. Note de M. **François Nysterakis**, présentée par M. Raoul Combes.

Même une dose de 100 mg/l d'auxine n'inhibe pas la croissance de *N. tetrasperma*; parfois au contraire, elle l'accélère. *N. tetrasperma* résisterait aux fortes doses d'auxine ou bien du fait qu'il synthétise en excès un métabolite, ou encore parce qu'il ne nécessite pas un métabolite avec lequel l'auxine aurait pu interférer pour l'occupation d'un point récepteur de la cellule.

L'inhibition de la croissance de *Nectria galligena* provoquée par l'auxine est annulée par une dose d'extrait de coton cardé inférieure à celle de l'auxine et l'antagonisme établi serait du type compétitif. La biotine renverse aussi l'inhibition mais sans compétition et rien ne prouve que le métabolite de l'extrait (que j'ai dénommé métabolite antiauxine) soit utilisé pour la synthèse de la biotine. Ces faits m'ont conduit à admettre que le mécanisme de l'action inhibitrice de l'auxine est distinct de celui qui commande son action de promoteur de croissance [1].

Une preuve supplémentaire de cette façon de voir serait la démonstration, sur d'autres microorganismes, de la non-inhibition de leur croissance par n'importe quelle dose raisonnable d'auxine et, encore mieux, que dans ce cas, auxine, extrait et biotine agissent sur la croissance dans le même sens. J'ai donc cultivé plusieurs microorganismes dans des milieux contenant (isolément ou en combinaison) des doses croissantes d'auxine, d'extrait, de biotine, et

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 124; 236, 1953, p. 2433 et *Congrès des Sociétés Savantes*, 1953, p. 219-236.

établi que leur résistance aux fortes doses d'auxine varie considérablement. Je n'insisterai ici que sur un cas typique, celui de *N. tetrasperma*, souche Muséum, Paris. Voici les conditions expérimentales et les résultats obtenus se rapportant uniquement à son comportement dans les cas extrêmes avec ou sans auxine.

Série A; milieu de base (T) Knop 1/4 modifié + 10 gouttes de Berthelot + glucose 30 g; extrait (E) sec 10 mg/l; pH non corrigé; 30 cm³ substrat par Erlenmeyer de 150 cm³; stérilisation 120° C, cultures dans étuves obscures à 23° C.

Série B; T — Knop 1/2 sans Berthelot sans fer + glucose 30 g E — 20 cm³/l (décoction à 1/1000 de matière sèche); Biotine (B) 100 γ/l; pH 5,5 pour tous les milieux; 25 cm³ substrat par Erlenmeyer de 150 cm³; stérilisation 105° C; cultures dans chambre obscure à 25° C et humidité 95 %.

Série C; T — NO_3K 1 g, PO_4H_2K 1 g, SO_4Mg 0,5 g, $CaCl_2$ 0,1 g, NaCl 0,1 g + glucose 30 g; E — 20 cm³/l; B — 5 γ/l; pH 6,4 partout; 30 cm³ de substrat par Erlenmeyer; de 300 cm³; stérilisation 110° C; cultures id. série B.

Poids secs (mg) *des cultures de* N. Tetrasperma *agées de* 10 *jours*.

		Milieu liquide.				Milieu solide. (+ 13 g de gélose/l).			
Séries.	Auxine (mg/l).	T.	T + E.	T + B.	T + E + B.	T.	T + E.	T + B.	T + E + B.
A....	0	25	146	–	–	–	–	–	–
	100	40	130	–	–	–	–	–	–
B....	0	59	120	115	140	107	108	135	129
	100	100	100	103	100	115	125	138	143
C....	0	145	222	157	245	122	126	127	131
	100	165	233	178	254	126	135	145	140

Les données du tableau montrent que si la composition minérale et même les propriétés physiques du milieu influent sur la croissance de l'organisme, il réagit néanmoins toujours dans le même sens en présence de l'auxine. Contrairement à ce qui se passe avec *N. galligena*, la dose considérable de 100 mg/l d'auxine n'inhibe pas la croissance de *N. tetrasperma* et dans quelques cas, l'accélère fortement. Par ailleurs, cette accélération s'observe surtout dans les milieux peu favorables à la croissance de l'organisme. En tenant compte des acquisitions dans d'autres branches de la biologie, ceci démontre encore que la molécule de l'auxine est dépourvue de la propriété d'inhiber la croissance du système biologique étudié, d'autant plus que d'autres expériences ne m'ont pas permis d'établir que *N. tetrasperma* détruit l'auxine. Il faut retenir aussi que auxine, extrait et biotine ont toujours agi sur la croissance dans le même sens et l'on décèle, accidentellement, une action synergique.

Pour justifier la résistance élevée de *N. tetrasperma* à l'auxine, on peut admettre, soit qu'il synthétise en excès le métabolite antiauxine, soit que cet

organisme ne nécessite pas ce métabolite pour sa croissance. Dans ce dernier cas, les molécules d'auxine en excès ne peuvent interférer avec lui (ou encore avec un autre métabolite essentiel à sa croissance) pour l'occupation d'un même point récepteur de la cellule.

Ces résultats confirment donc notre hypothèse antérieure de la dualité des mécanismes intéressant l'accélération et l'inhibition de la croissance provoquées par des doses différentes d'auxine. Ils offrent des possibilités pour étudier d'une façon poussée l'inégale sensibilité des cellules des végétaux à l'auxine. La solution de ce problème fondamental contribuerait largement à faire mieux comprendre le rôle joué par les auxines sur la croissance et la morphogénèse des végétaux.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des constituants pyrimidiques des acides nucléiques sur la division des cellules végétales*. Note (*) de Mme **Micheline Deysson**, présentée par M. René Souèges.

Les fragmentations chromosomiques d'un type particulier qui sont provoquées par l'uracile dans certaines conditions, ne se retrouvent pas sous l'influence de la thymine ou de la cytosine. Ces deux corps n'exercent qu'une action mitodépressive banale et peu intense; l'addition de thymine à une solution d'uracile n'empêche pas cette dernière d'exercer son effet spécifique.

Dans des publications antérieures (1), nous avons étudié l'influence exercée par l'uracile (dihydroxy-2.6-pyrimidine) sur les méristèmes radiculaires de l'*Allium Cepa* L. Des concentrations très faibles peuvent favoriser la croissance des racines par suite d'une action mito-excitatrice; pour des concentrations plus élevées, on assiste d'abord à la disparition de cette action mito-excitatrice, puis à l'apparition d'une action mito-dépressive. Les troubles mitoclasiques que l'on rencontre parfois sont toujours en proportion très faible; par contre, lorsque l'action de l'uracile est prolongée pendant plusieurs jours, on observe un type particulier de fragmentation qui ne porte que sur *un seul* chromosome : le fragment isolé se dédouble à l'anaphase et donne deux micronoyaux qui se répartissent généralement dans les deux cellules-filles. Chez le *Vicia Faba* L., l'uracile provoque également des fragmentations chromosomiques, mais d'un type moins constant; le phénomène le plus fréquent consiste cependant en la formation d'une paire de fragments très courts qui se distinguent nettement des satellites.

Nous avons étendu nos investigations sur les méristèmes radiculaires de l'*Allium Cepa* L. aux deux autres constituants pyrimidiques des acides

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) Mme M. Deysson, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 650 et **236**, 1953, p. 406.

nucléiques : la thymine (méthyl-uracile) et la cytosine (amino 6-hydroxy 2-pyrimidine).

La thymine a été utilisée à des concentrations allant de 0,025 % à la saturation (0,50 % environ). Stimulant légèrement la croissance des racines aux concentrations les plus faibles (0,025 %), cette substance se montre légèrement mitodépressive pour des concentrations plus élevées; à titre d'exemple, nous avons observé des index mitotiques de 64,9 et 61,3 ‰, après 5 jours de traitement par la thymine à 0,25 %, alors que les index des témoins correspondants étaient de 99,4 et 93 ‰; dans ces conditions, les proportions des différents stades mitotiques ne sont pratiquement pas modifiés. D'autre part, bien qu'ayant fait de nombreuses expériences, nous n'avons jamais observé de fragmentations chromosomiques sous l'influence de la thymine, même pas après 17 jours de traitement par une solution à 0,25 % ou 10 jours de traitement par une solution saturée, alors que les cinèses, en nombre réduit, sont toujours normales.

Pour la cytosine, dont nous ne possédions qu'une petite quantité, les expériences ont dû être effectuées sur des racines isolées, pendant 8 jours, avec des concentrations de 0,10, 0,50 et 1 %. A 0,10 %, après 4 jours, la cytosine n'a pas provoqué de variations de l'index mitotique (101 et 96 ‰ contre 99 et 98 chez les témoins), ni modifié les proportions des différents stades de la mitose; dans les mêmes conditions, les concentrations plus élevées exercent une action mitodépressive, mais, dans aucune expérience, nous n'avons observé de formes mitotiques anormales ni de fragmentations chromosomiques.

Nous pouvons donc conclure de ces expériences que, parmi les bases pyrimidiques des acides nucléiques, seul l'uracile est capable, dans certaines conditions, de provoquer le trouble particulier de la caryocinèse que nous avons décrit.

Il nous a paru alors intéressant de rechercher si cette action de l'uracile est influencée par la présence de thymine. Pour cela, un fort bulbe d'Oignon possédant de nombreuses racines de 1 à 2 cm a été sectionné longitudinalement en quatre, de façon à fournir quatre lots de racines semblables; un de ces lots a été laissé sur liquide de Knop au demi, tandis que les trois autres étaient placés respectivement sur des milieux renfermant : l'un de l'uracile à 0,50 %, l'autre de la thymine à 0,25 %, et le troisième un mélange d'uracile et de thymine aux concentrations précédentes; 48 h après le début de l'expérience, on n'observait encore de fragmentations chromosomiques dans aucun lot. Les résultats obtenus huit jours plus tard sont groupés dans le tableau suivant.

On constate que la thymine et l'uracile exercent l'un et l'autre une action mitodépressive et que ces actions s'ajoutent en cas de traitement simultané par les deux corps. D'autre part, les fragmentations chromo-

somiques provoquées par l'uracile, et qui donnent naissance à des micronoyaux surnuméraires, s'observent même en présence de thymine sans que l'intensité de ce phénomène soit alors modifiée.

	Témoin.	Thymine.	Uracile.	Uracile + Thymine.
Allongement moyen des racines (mm).	14,7	11,7	5,4	5,3
Nombre total de mitoses par méristème	>1000	661 et 460	489 et 459	209 et 167
Mitoses en cours montrant des fragmentations	0	0	9 et 5	8 et 3
Cellules possédant un micronoyau surnuméraire	0	0	88 et 65	209 et 62
Cellules possédant deux micronoyaux surnuméraires	0	0	4 et 1	21 et 0

BOTANIQUE. — *Étude cytogénétique de deux céréales haploïdes*. Note (*) de M. **Marc Simonet** et Mlle **Marie-Thérèse Chesneaux**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Deux plantes haploïdes, un *Ægilotricum* et un *Triticum* ont été étudiées. Leur comportement meiotique est caractérisé par une asyndèse presque totale et leur développement végétatif est resté rudimentaire; ils sont en outre stériles. Dans le premier, un œuf anormal, hypoploïde a été viable; dans le second, un gamète ♀ normal s'est développé parthénogénétiquement à la suite d'une fausse hybridation.

Au cours de nos recherches, chez les hybrides intergénériques et interspécifiques de céréales, au Centre de Recherches Agronomiques de Versailles, nous avons découvert deux plantes haploïdes, objet de la présente Note.

En 1949, en analysant chromosomiquement la descendance de notre *Ægilotricum Ventricopheevi* [(*Ægilops ventricosa*, $n = 14$ × *Triticum Timopheevi*, $n = 14$) × *T. Timopheevi*, $n = 14$] (1), nous avons trouvé dans une lignée en voie de fixation (F_4) une plante anormale à $2n = 20$ parmi d'autres à $2n = 39$, 40, 41, 42 et 43. Par la suite, cet individu ne se distinguait de ses congénères que par son faible développement et sa stérilité complète.

Cette année, en examinant plusieurs hybrides interspécifiques (F_1) *T. Timopheevi* ($n = 14$) × *T. persicum* ($n = 14$), nous avons remarqué en cours de végétation une plante chétive; un premier examen caryologique nous a permis de constater qu'elle était haploïde à $2n = 14$ au lieu d'être diploïde à $2n = 28$. A l'épiaison la plante présentait, à l'état rudimentaire toutes les caractéristiques morphologiques du *T. Timopheevi* (♀) sans aucune trace du *T. persicum* (♂); c'était un faux hybride.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1417.

L'analyse méiotique de ces plantes a pu être effectuée, elle est identique : l'absence de conjugaison est presque totale. A la métaphase I de l'*Æ. Ventricopheevi*, sur 25 cellules examinées les 4/5e ont un comportement asyndétique absolu. Dans les autres cellules un bivalent est présent. Quant au *T. Timopheevi* haploïde sur 100 cellules étudiées, 70 présentent cette même asyndèse, 27 ont un bivalent, 2 ont deux bivalents et dans une cellule un trivalent a été trouvé; soit respectivement, en moyenne, par cellule, 19,6 et 13,3 univalents, 0,2 et 0,3 bivalents, 0,01 trivalents pour le second, c'est-à-dire 0,4 et 0,6 éléments conjugués pour 0,2 et 0,3 configurations chromosomiques. Les bivalents sont droits, conjugués par un seul point de conjonction à chiasma terminal. Le trivalent est une association en chaîne en forme de V avec deux chiasmata terminaux.

Le comportement des chromosomes aux divisions I et II rappelle celui déjà décrit par l'un de nous chez d'autres céréales à méiose asyndétique ([2]). A la métaphase I, les univalents occupent presque tout le volume de la cellule; lorsque des éléments conjugués ont été formés, nous les trouvons généralement vers le centre de la cellule. A l'anaphase I, dans le cas d'asyndèse totale, les univalents se clivent et la plupart se divisent sur place sans qu'apparaisse un déplacement ultérieur; les éléments les plus rapprochés étant ensuite inclus dans plusieurs masses télophasiques ([1]), ([3]). Lorsque les bivalents se disjoignent, les groupes anaphasiques entraînent avec eux un certain nombre d'univalents tandis que, entre ces mêmes groupes, d'autres univalents peuvent se diviser pour émigrer ensuite vers les pôles que tous n'atteindront d'ailleurs pas. A l'intercinèse, deux cellules-filles, plus rarement trois, sont formées : chacune d'elles contient un noyau, de taille très variable, auquel peuvent s'ajouter quelques micronuclei qui ont pour origine les isolés et les retardataires de la division I. Des « monades » avec un noyau de restitution géant, ont été quelquefois observées; certaines sont accompagnées d'une microcellule vide ou contenant 1 à 3 micronuclei.

A la métaphase II, une plaque équatoriale, presque toujours entourée de micronuclei, est présente dans chacune des cellules-filles intercinétiques ([1]), ([3]); cependant dans plusieurs d'entre elles, les micronuclei existent seuls. Entre les cellules-filles d'une même cellule-mère, le synchronisme n'est pas absolu, par suite du décalage d'une phase. A l'anaphase II, les retardataires sont assez fréquents (1-3) entre les masses anaphasiques dont le nombre peut s'élever à 6. Les tétrades possèdent généralement quatre cellules, mais des cellules surnuméraires ne sont pas rares ([1]), ([2]). On ne trouve pas de véritables « diades », mais à leur place des tétrades

---

([2]) *Ann. Amél. des plantes*, 1952, (2), p. 175.

([3]) *Ann. Epiphyties et phytogénétique*, **3**, (1), 1937, p. 23.

avec deux cellules nettement plus volumineuses que les deux autres. Les microspores contiennent jusqu'à deux micronuclei.

Les étamines de ces individus haploïdes sont petites, indéhiscentes, et la stérilité des plantes est totale.

Du point de vue morphologique, nos plantes, semblables aux individus dont elles sont issues, ont un développement et une croissance tout à fait rudimentaires. Quant au comportement méiotique, l'absence presque complète de conjugaison confirme le manque d'affinité chromosomique qui existe, soit entre les génômes AG du *T. Timopheevi*, soit entre ceux de notre hybride *Æ. Ventricopheevi* dont la constitution inédite $(CM^v + AG) + AG$ à l'état diploïde devient $CM^v/2 + AG$ à l'état haploïde, après réduction chromatique. L'origine allosyndétique du *T. Timopheevi* semble aussi manifeste que celle de l'*Æ. Ventricopheevi*, aujourd'hui à $2n = 42$ et à méiose pratiquement stabilisée (F_9).

Parmi les céréales, on connaît déjà des *Hordeum*, des *Secale*, des *Ægilops* et des *Triticum* haploïdes ([3]). Ils sont apparus dans de nombreuses circonstances : entre embryons jumeaux ou bien à la suite de croisements intergénériques, interspécifiques (notre *T. Timopheevi*), intervariétaux ou dans une descendance hybride (notre *Æ. Ventricopheevi*) ou encore à la suite de traitements physiques : température (basse ou élevée), radiations (rayons X ou neutrons), solutions chimiques (colchicine), etc. Ajoutons enfin que pour le *T. Timopheevi* haploïde, c'est un œuf normal à $n = 14$ qui s'est développé parthénogénétiquement, tandis que dans l'*Æ. Ventricopheevi*, c'est un gamète ♀ anormal, hypoploïde à $n = 20$, au lieu de $n = 21$, qui a été fonctionnel.

BOTANIQUE. — *Suppression expérimentale d'une hélice foliaire chez* Impatiens Roylei *Walp*. Note de M. **Jean-Edme Loiseau**, présentée par M. Roger Heim.

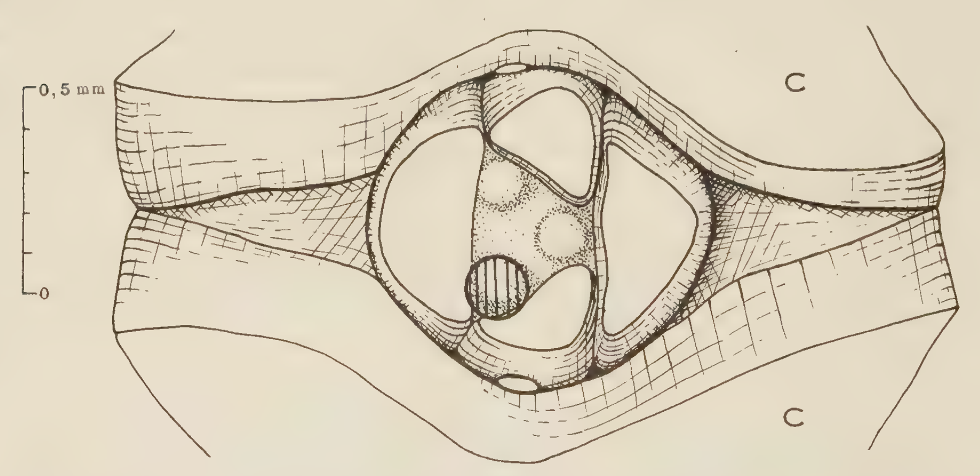
Dans le but de supprimer une hélice foliaire, les apex végétatifs de 97 plantules ont été mutilés au niveau de l'anneau initial. On a obtenu, dans 20 % des cas environ, des tiges qui ne possèdent plus que deux hélices au lieu de trois. Cette expérience constitue une preuve en faveur de l'existence des centres générateurs de feuilles.

La théorie des hélices foliaires multiples de L. Plantefol impose la conception de *centres générateurs de feuilles* — situés dans le sommet végétatif — en nombre égal à celui des hélices présentes sur la tige. L'expérimentation directe, par chirurgie de l'apex, est susceptible d'apporter, dans ce domaine, des éléments d'appréciation catégoriques. Des expériences, réalisées avant les recherches de Plantefol par M. et R. Snow, A. Cuénod, peuvent être interprétées en faveur de la théorie. L. Plan-

tefol (¹) annonce avoir réalisé la suppression expérimentale d'une hélice foliaire et constaté parfois des phénomènes ultérieurs de régularisation.

Nous avons également cherché à supprimer un centre générateur de feuilles, par une intervention directe sur le sommet. Nous avons choisi *Impatiens Roylei* Walp. comme matériel d'étude pour deux raisons principales : d'une part, l'apex végétatif de cette espèce supporte bien les traumatismes; d'autre part, toute perturbation apparaît nettement dans sa phyllotaxie verticillée. La tige principale porte en effet, après les deux cotylédons, un groupe de quatre feuilles, puis des verticilles de trois feuilles, et possède alors trois hélices foliaires synchrones.

Technique. — Nous employons des plantules cultivées en pots dont le stade de développement se trouve compris entre l'apparition du premier verticille de trois feuilles et celle du quatrième. Le bourgeon terminal est préalablement disséqué sous une loupe binoculaire au grossissement de 70 ×. Une piqûre profonde est faite avec une aiguille de verre, à n'importe quel stade du plastochrone, dans un angle du sommet végétatif triangulaire et plat. Si un léger bombement indique l'apparition d'un primordium, la piqûre détruit complètement ce mamelon. Autant que possible, on l'a limitée à l'anneau initial, en évitant d'atteindre le méristème central.



Exemple de piqûre (cercle hachuré) faite sur un très jeune primordium du premier verticille de trois feuilles. Les cotylédons (C), qui demeurent chez les plantes en expérience, ont été sectionnés pour faciliter le dessin. Les surfaces de section sont laissées en blanc.

La figure précise les dimensions de la piqûre. Le comportement des points végétatifs traumatisés est suivi périodiquement sous la loupe binoculaire. *Nous nous assurons qu'aucun bourgeon axillaire ne prend la place du sommet principal.* Sur quelques sujets, nous avons même supprimé les méristèmes

(¹) *L'Année Biol.*, **26**, 1950, p. 460.

axillaires des plus jeunes primordiums. 97 plantes ont été ainsi traitées au cours de trois séries d'expériences réalisées en avril, juillet 1952 et mars 1953. Chez 15 témoins, nous avons pratiqué la seule dissection du bourgeon terminal.

Résultats. — A. 37 sommets se sont reconstitués immédiatement et n'ont formé que des verticilles ternaires, même au niveau du verticille traumatisé.

B. Chez 39 plantes, le verticille atteint n'a que deux feuilles, mais déjà le verticille suivant en a trois. (Ceci est vrai, en particulier, pour 18 sommets chez lesquels on a détruit un jeune primordium.)

C. Dix-huit sommets ont produit, après le traumatisme, des tiges portant des groupes de deux feuilles; *on ne peut tracer sur ces tiges que deux hélices foliaires.*

D. Un sommet s'est complètement différencié, un autre s'est dissocié. Les témoins sont restés normaux.

Interprétation. — Chez 19 plantes, C, soit un peu moins de 20 % des cas, la mutilation a supprimé une hélice foliaire : *chez ces 20 %, on a donc détruit un centre générateur de feuilles. Ce résultat s'inscrit en faveur des conceptions de L. Plantefol.*

Il semble probable que, dans le groupe B (et peut-être aussi dans le groupe A), on a bien détruit un centre générateur, mais des phénomènes de régularisation se sont produits très vite. Il est possible aussi que, dans le groupe A, la piqûre n'ait pas détruit intégralement l'initium correspondant. Ces phénomènes, qui mènent à la reconstitution d'un sommet normal, à partir d'un sommet mutilé, sont à rapprocher de certains cas de régénération animale (2). Le même processus a été décrit, à propos de la division du sommet par des sections longitudinales, en particulier par Ball (3).

La régularisation peut se produire aussi — elle est alors simplement plus tardive — chez les tiges C à deux hélices : sur certaines d'entre elles, une troisième hélice peut se former par la suite; nous envisagerons ce cas dans un prochain Mémoire. Il y a donc des degrés dans la vitesse de régularisation, allant d'une régularisation immédiate à une régularisation tardive ou nulle. Peut-être est-il possible de rendre plus apparente la suppression de centres générateurs en empêchant, ou tout au moins en retardant, la régularisation du sommet, par exemple en agissant sur la nutrition des méristèmes apicaux. C'est ce que de prochaines expériences nous apprendront.

---

(2) Abeloos, *La régénération et les problèmes de la morphogenèse*, Paris, 1932, p. 59.

(3) *Symposia II, Growth in relation to diffentiation and morphogenesis*, Cambridge, 1948, p. 254.

ALGOLOGIE. — *Sur des fonds à* Peyssonnelia polymorpha (*Zanardini*) *Schmitz de la région de Marseille.* Note de M[me] **Hélène Huvé**, présentée par M. Louis Fage.

Des fonds à *Peyssonnelia polymorpha* étaient déjà connus de la région de Naples par les travaux de Funk (1) et de Parenzan (2). A notre connaissance un tel biotope n'avait pas encore été signalé des côtes françaises de Méditerranée. Au cours de recherches, actuellement en cours à la station marine d'Endoume, deux stations ont été repérées à une profondeur variant de 35 à 45 m (3). Dans ces lieux où n'existe aucun courant, les thalles de *P. polymorpha*, contigus et libres de toute attache, forment une seule couche située à la limite de séparation de l'eau de mer et d'une vase très inconsistante, sous-jacente (4) : ils constituent 90 à 95 % de l'élément végétal.

La multiplication par fragmentation des thalles, proposée par Funk, y est très peu probable en raison des conditions biotiques. Le fait que ces *Peyssonnelia* soient pourvues en novembre de nombreux carpospores donne à penser qu'elles s'y multiplient sexuellement. De même, par suite de l'absence totale de substrats éventuels, il ne peut être conçu de fixation initiale, mais un développement direct des carpospores sur la vase.

Contrairement aux exemplaires fixés qui gardent plus ou moins la forme d'une lame aplatie, ceux de ce biotope ont un aspect globuleux dû à un enroulement sur eux-mêmes. La surface externe de cet ensemble est représentée exclusivement par la couche rouge brique du périthalle. Une vase fine, à laquelle se mêlent quelques fibres de Posidonies, comble la cavité ainsi formée. L'aspect extérieur (y compris la répartition des némathécies) étant le même en tous points, il ne nous est pas possible de préciser la surface en contact avec la vase du fond.

Ces thalles calcifiés sont pourvus d'expansions foliacées secondairement acquises au cours de la croissance : celles-ci se répartissent en un certain nombre de groupes (nombre variable suivant les exemplaires), chaque groupe appartenant à un plan de l'espace. Le fait que chaque plan doit correspondre à une position du thalle à une période donnée, nous a conduit à émettre l'hypothèse de « basculements » successifs effectués par l'algue à la surface de la vase. La position d'équilibre des *Peyssonnelia poly-*

---

(1) *Publ. della Staz. Zool. di Napoli*, 7, Supplemento 1927.

(2) *Atti del Pont. Accad. delle Scienze Nuovi Lincei*, 85, 1931-1932.

(3) J. M. Peres et J. Picard, *Arch. de Zool. Expér.*, 1954 (sous presse).

(4) Observation en plongée communiquée par J. Picard.

morpha ($d = 1{,}34$) sur cette vase fluide est déterminée par la situation de leur centre de gravité. Nous attribuons donc ces mouvements au déplacement de ce centre de gravité qui tend à s'élever par suite d'une croisssance limitée aux parties supérieures du thalle. Seules hors de la vase et ainsi placées dans des conditions d'éclairement propres à assurer leur activité photosynthétique, ces portions s'accroissent et émettent des expansions foliacées qui tendent à s'étaler sur le support vaseux. Les interactions qui s'exercent alors entre ces thalles contigus, augmentant de taille, se traduisent par des poussées mutuelles qui favorisent ces mouvements.

Cette hypothèse nous permet d'expliquer, d'une part, la forme globuleuse, caractéristique de ces fonds, que présentent les thalles de *P. polymorpha* et, d'autre part, le fait que leurs portions en contact avec la vase sont pourtant bien vivantes et même fertiles. Il ne nous est pas possible de préciser le rythme de ces basculements qui se reproduisent cependant avec une fréquence suffisante pour permettre à ces parties envasées de retrouver, en temps utile, des conditions écologiques, (notamment d'éclairement) moins défavorables.

Nos observations, poursuivies pendant plusieurs mois, concordent avec celles de Funk à Naples : les fonds à *Peyssonnelia polymorpha* de Marseille présentent une extrême pauvreté de la flore algologique annexe :

1. *Nombre réduit d'espèces.* — Si l'on excepte d'éventuelles Cyanophycées ou algues microscopiques épiphytes qu'un examen détaillé au microscope permettrait vraisemblablement de découvrir, la liste des espèces que nous sommes en mesure de fournir s'élève à 21 : 6 Chlorophycées, 1 Phéophycée, 14 Rhodophycées. Ce nombre est très réduit, comparé à celui des espèces que nous avons rencontrées dans des fonds coralligènes proches situés à une profondeur de même ordre.

2. *Nombre réduit d'individus.* — Le nombre d'échantillons récoltés de chaque espèce se chiffre toujours par quelques unités; parfois même il s'agit d'exemplaires isolés.

3. *Taille réduite des individus.* — Les dimensions des algues non calcifiées sont très réduites comparées aux proportions moyennes d'algues normalement développées : il s'agit seulement d'exemplaires juvéniles.

C'est dans le mouvement de bascule précité qu'il convient de voir le facteur principal s'opposant à l'établissement et au développement d'une flore algale plus importante.

Dans un travail ultérieur, nous fournirons une étude plus complète de ce type de fonds.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Réalisation expérimentale de l'inversion de l'orientation de l'embryon, par rapport au grand axe de l'œuf, chez le Pigeon.* Note (*) de MM. **Pierre Vintemberger** et **Jean Clavert**, présentée par M. Robert Courrier.

Les résultats que nous avons rapportés, dans deux Notes antérieures ([1]), nous ont amenés à penser qu'il devait être possible d'obtenir, à volonté, chez le Pigeon, « l'inversion de l'orientation de l'embryon »; disposition que nous n'avons jamais rencontrée chez cet oiseau (les 72 embryons de pigeon que nous avons examinés jusqu'à ce jour montraient tous une orientation conforme à la règle de von Baer), mais que nous avons par contre observée fréquemment chez le Canard (98 fois sur un total de 300 embryons). Ces résultats nous ont en effet permis de saisir le mécanisme qui conditionne cette orientation de l'embryon dans le sens diamétralement opposé à celui de la *règle de von Baer*. Ce mécanisme réside dans la réalisation d'un mouvement de bascule de l'œuf, qui s'exécute dans la cavité utérine et a pour effet d'y inverser exactement l'orientation du grand axe de l'œuf. La répercussion de cette « bascule de l'œuf » (bascule que nous n'avons jamais observée chez le Pigeon, mais vue par contre fréquemment chez le Canard), sur l'orientation du futur embryon, ressort bien, en particulier des constatations suivantes, pour les détails desquelles nous renvoyons à nos deux précédentes Notes ([1]).

Lorsque cette « bascule de l'œuf » ne se produit pas (ce que nous avons observé sur tous les œufs de Pigeons, mais seulement sur 42,4 % des œufs de Canard) et que, de ce fait, l'œuf garde pendant toute la durée de son séjour dans l'utérus, l'orientation « petit bout avant » qu'il avait en y pénétrant, l'embryon est toujours orienté conformément à la règle de von Baer.

Au contraire, lorsque, au début de son séjour dans l'utérus, l'œuf réalise cette bascule, laquelle a pour effet de l'orienter « gros bout avant », et que cette orientation nouvelle se maintienne jusqu'à la ponte (fait que nous avons observé chez la Cane sur 24,2 % des œufs), il y a, chaque fois, « inversion de l'orientation de l'embryon ». Ce résultat est d'un interprétation simple si l'on observe que le renversement du grand axe de l'œuf, que provoque cette bascule, inverse automatiquement le sens des mouvements de rotation auxquels l'œuf est soumis dans l'utérus, sous l'action des contractions de cet organe. Mouvements de rotation, dont notre étude des chalazes chez les Oiseaux ([1]) et dont nos expériences sur les œufs

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1823 et 237, 1953, p. 437.

d'Amphibiens (²) ont bien mis en évidence le rôle déterminant sur l'orientation de l'embryon.

Il apparaît donc que, pour obtenir l'inversion de l'orientation chez le Pigeon, il doit suffire de reproduire expérimentalement, sur son œuf, cette bascule précoce et unique, qui s'accomplit spontanément chez le Canard. C'est ce que nous venons de réaliser sur trois œufs de Pigeon, dans les conditions suivantes.

La chronologie de l'évolution de l'œuf dans l'oviducte, très régulière et bien connue chez la Pigeonne, grâce aux travaux de Patterson, permet de prévoir avec assez de précision, d'après l'heure de la ponte du premier œuf, le moment de la pénétration du second dans l'utérus (la Pigeonne pond, dans la règle, ses œufs, par série de deux). Une radiographie, faite 12 h après le moment présumé de cette pénétration, nous a montré, chez les trois Pigeonnes utilisées, que l'œuf était bien présent dans l'utérus et que, comme prévu, il était orienté « petit bout avant » et pourvu d'une coquille à l'extrême début de la calcification, preuve de la faible durée de son séjour intra-utérin. Le retournement de l'œuf est réalisé aussitôt après ces constatations. Nous l'obtenons par le jeu combiné de deux doigts, dont l'un, pénétrant par l'orifice cloacal, est introduit dans l'utérus, jusqu'au contact de l'œuf, et dont l'autre est amené, à travers une incision faite dans la paroi abdominale, au contact de la face externe de l'utérus. La stabilité de la nouvelle orientation, « gros bout avant », ainsi imposée à l'œuf, est vérifiée par des radiographies successives. Dans les trois cas, elle s'est maintenue sans changement, durant les 24 h séparant l'intervention du terme normal de la ponte (la durée moyenne du séjour de l'œuf dans l'utérus est de 36 h chez la Pigeonne). Au bout de ce temps, l'œuf est recueilli et mis en incubation.

Les trois œufs, sur lesquels nous avons réalisé cette expérience, ont été ouverts après trois jours d'incubation. Tous les trois montraient bien, comme prévu, une orientation inverse, typique, de l'embryon.

Conclusion. — Lorsqu'on retourne l'œuf du Pigeon, au début de son séjour dans la cavité utérine, de façon à inverser son orientation dans cette cavité, on provoque l'inversion de l'orientation de l'embryon.

Ce résultat expérimental confirme les conclusions de nos deux précédentes Notes (¹) sur le *déterminisme de la symétrie bilatérale chez les Oiseaux*. Il met particulièrement bien en évidence la relation de cause à effet existant entre l'orientation de l'œuf dans l'utérus et celle que présentera l'embryon par rapport au grand axe de l'œuf. Relation qui est la *clef de la règle de von Baer* et rend compte en outre de ses exceptions.

(²) *Bull. Biol. France et Belgique*, supplément 31, 1948.

ENDOCRINOLOGIE. — *Disparition de différents effets de la cortisone chez la femelle gestante du Rat.* Note de MM. **Louis Chedid**, **Fernand Boyer** et de M[lle] **Micheline Saviard**, présentée par M. Robert Courrier.

Des injections répétées de cortisone augmentent considérablement la mortalité du Rat blanc infecté par *Salmonella enteritidis*. De plus, ce traitement hormonal fait involuer la surrénale et élève le taux du glycogène hépatique, que l'animal soit infecté ou non. Tous ces effets disparaissent durant la gestation. S'agit-il d'une perturbation métabolique ou d'une inactivation de la cortisone ?

En infectant des rats blancs, par voie buccale avec *Salmonella enteritidis* (variété Danysz), on provoque — avec la souche et aux doses utilisées — une typhoïde expérimentale qui n'est mortelle que pour 10 à 20 % d'entre eux. Quand on sacrifie ces animaux huit jours après le début de l'infection, on constate que les surrénales sont plus volumineuses et que le taux du glycogène hépatique est légèrement plus élevé que chez les témoins.

En administrant à des animaux infectés (mâles ou femelles) 5 mg de cortisone par jour, pendant une dizaine de jours, nous avons mis en évidence les effets suivants : 1° la mortalité s'élève à 100 % ; 2° les surrénales sont beaucoup plus petites que chez les témoins ; 3° le taux du glycogène hépatique est très fortement augmenté ([1]), ([2]).

Cependant ces trois actions de la cortisone ne se manifestent plus si l'hormone a été administrée à des femelles fécondées avant d'être infectées. Les résultats que nous apportons aujourd'hui indiquent que si l'on injecte 60 mg de cortisone en douze jours (5 mg par jour) à des rates gravides, on observe que :

1° la survie est de 35 % quand le composé E est injecté durant la première moitié de la grossesse. Elle s'élève à 70 % s'il est injecté durant la deuxième moitié. Les témoins (mâles infectés et recevant les mêmes doses de cortisone) meurent tous invariablement avec des hémocultures positives ;

2° les surrénales ne sont pas atrophiées sous l'action du traitement hormonal, et le taux du glycogène hépatique reste sensiblement le même, contrairement à ce qui se passe chez les témoins.

Nous avons confirmé ces deux derniers résultats chez des animaux non infectés. Les poids moyens des rats utilisés sont les suivants : les mâles témoins, 100 g environ ; les femelles témoins non gestantes, 120 g ; et les femelles gravides, 140 g.

L'acétate de cortisone a été administrée par voie sous-cutanée, soit 5 mg

---

([1]) L. Chedid, F. Boyer et M. Saviard, *Ann. de l'Inst. Pasteur*, 83, 1952, p. 213.

([2]) Chedid, Boyer et Saviard, *Ann. de l'Inst. Pasteur*, 1954 (à paraître).

en une seule fois injectée la veille du dosage, soit 5 mg par jour durant huit jours. Dans tous les cas, les animaux sont sacrifiés sous anesthésie au nembutal 16 h après la dernière injection et après un jeûne de 24 h. Le glycogène est dosé d'après la méthode de Somogyi, adapté par Pabst et ses collaborateurs ([3]), et les taux sont évalués pour 100 g de poids d'animal.

		Nombre d'animaux.	Traitement à la Cortisone.	Taux du glycogène hépatique.	Poids des Surrénales.
Mâles.	Témoins....	6	néant	1,7 ± 0,4 (*)	20 ± 0,9
	Traités	6	0,5 mg, une fois	14 ± 4,2	23
	»	9	5 mg, une fois	59,5 ± 10	21
	»	6	5 mg, 8 jours	219 ± 31,2	11 ± 0,8
Femelles.	Témoins....	6	néant	3,7 ± 0,7	34 ± 2
	Traitées....	5	5 mg, une fois	21,8 ± 4,9	38,8
	»	5	5 mg, 8 jours	78,6 ± 21	21,8 ± 1,8
Femelles gestantes.	Témoins....	6	néant	3 ± 0,7	54 ± 3,3
	Traitées ...	11	5 mg, une fois	6,2 ± 1,9	52
	»	6	5 mg, 8 jours	7,3 ± 3,3	41 ± 6

(*) Déviation standard du moyen terme.

De l'analyse de ce tableau il ressort que :

a. la cortisone (même à raison de 5 mg par jour pendant huit jours) n'élève que très peu le taux du glycogène hépatique chez la femelle gestante, les différences avec les taux relevés chez les femelles témoins qui ont reçu les mêmes doses d'hormones, sont très significatives : la probabilité d'erreur est inférieure à 1 %. Ces différences sont encore plus élevées par rapport aux chiffres obtenus chez les témoins mâles;

b. les surrénales des rates gestantes ne subissent pas, à un même degré, l'atrophie consécutive au traitement hormonal prolongé. Histologiquement aussi, la glande n'a pas souffert. Ce dernier fait est à rapprocher d'une constatation faite récemment dans le laboratoire du Professeur Courrier : chez la Souris, la zone fasciculée résiste davantage à la cortisone durant la grossesse ([4]).

Discussion et conclusions. — On a isolé de l'ACTH du placenta de femme ([5]), ([6]), ([7]) et Li Voti attribue l'action anti-infectieuse de « cette thérapeutique placentaire » aux cortico-stimulines ([8]). A supposer qu'il

([3]) PABST, SHEPPARD et KUIZENGA, *Endocrin.*, **41**, 1947, p. 55.

([4]) SAKIZ, *Thèse de Médecine*, Paris, 1953.

([5]) JAILER et KNOWLTON, *J. Clin. Investig.*, **29**, 1950, p. 1430.

([6]) JOHNSON et HAIR, *Science*, **116**, 1952, p. 456.

([7]) DE BRUX et DU BOISTESSELIN, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1281.

([8]) LI VOTI, *Minerva Medica*, **30**, 1953, p. 968.

en soit de même chez le Rat, ces stimulines pourraient s'opposer à l'involution des surrénales. Il n'est cependant guère possible d'interpréter de la même façon l'absence de modification du glycogène hépatique. Tout se passe au contraire comme si un excès de cortisone était neutralisé durant la gestation.

On sait que cette hormone est secrétée en abondance durant la grossesse ([9]), et que d'autre part elle est toxique à forte dose et pour la mère et pour le fœtus ([10]), ([11]), ([12]). Il est d'autant plus intéressant de constater que chez la Rate gestante certains effets de la cortisone sont fortement réduits.

S'agit-il d'une perturbation générale de certains métabolismes ou bien d'une inactivation spécifique de l'hormone ? Dans cette dernière hypothèse existe-t-il un ou plusieurs organes responsables de cette neutralisation ? Des essais sont en cours avec du placenta humain.

ENDOCRINOLOGIE. — *Observations préliminaires sur les effets de la surrénalectomie bilatérale chez le Canard mâle adulte.* Note de MM. **Pierre Leroy** et **Jacques Benoit**, présentée par M. Robert Courrier.

Le rôle attribué au cortex surrénalien des Oiseaux pour le développement des testicules et pour la survie n'apparaît pas aussi prépondérant que ne l'ont prétendu quelques auteurs.

D'après Herrick et Torstveit ([1]) la surrénalectomie totale ou subtotale entraîne chez le Coq, une sensible diminution des testicules et de la crête; chez le Canard, elle provoquerait la mort 8 à 10 h après l'opération ([2]). Hewitt ([3]) confirme les résultats de Herrick et Torstveit, mais remarque que les Oiseaux sont beaucoup plus résistants que les Mammifères.

Nous avons repris les expériences de surrénalectomie bilatérale sur 20 Canards mâles adultes. Ceux-ci ont été répartis en deux lots correspondant à leur état sexuel et à la race. Le premier lot comprend 10 Canards Pékin âgés de 13 mois et en activité testiculaire; le second 10 Canards Kakhi Campbell, âgés de 7 mois et au repos sexuel. Tous ont été opérés en deux fois à plusieurs jours d'intervalle; les survivants ont été autopsiés de 3 à 4 semaines après la seconde opération.

([9]) Venning, *Endocrin.*, 39, 1946, p. 203.
([10]) Courrier et Colonge, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1164.
([11]) Courrier, Colonge et Baclesse, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 233.
([12]) Courrier, Baclesse et Marois, *J. Physiologie*, 45, 1953, p. 327.

([1]) *Endocrinology*, 22, 1938, p. 469.
([2]) E. Bulbring, *J. Physiol.*, 91, 1937.
([3]) *Anat. Rec.*, 98, 1947, p. 159.

Les surrénales ont été prélevées de la manière suivante. Une laparotomie est pratiquée comme pour la castration. Le mince feuillet péritonéal qui recouvre la surrénale et la zone testiculaire voisine du hile est enlevé aussi complètement que possible en prenant soin de ne pas léser les tissus glandulaires. Lorsque la surrénale est à nu on la détache progressivement de ses attaches à l'aide d'un fin dissecteur sans blesser les vaisseaux, en particulier la veine cave inférieure, sur lesquels la glande repose. En cas d'hémorragie, il paraît préférable de tamponner doucement avec du coton stérile et d'attendre la coagulation plutôt que de poser des ligatures ou d'aveugler à l'aide de pinces hémostatiques; ces procédés entraînent le plus souvent, chez l'Oiseau, des déchirures irréparables.

Les Canards du premier lot n'ont reçu aucun traitement et ont vécu mélangés aux 8 témoins. Le diamètre transversal du testicule gauche a été mesuré au moment de l'intervention. Les Canards du second lot ont été soumis à l'éclairement artificiel pendant la nuit durant un mois et ont reçu à volonté comme boisson de l'eau salée (0,9 %). Les témoins ont été traités de la même façon.

Résultats. — *Premier lot : Canards Pékin en activité sexuelle.* — 2 Canards sur 10 sont morts rapidement, l'un après 6 jours, l'autre après 10 jours. Le diamètre transversal du testicule gauche avait diminué de 30 mm à 11 pour le premier, de 30 à 24 pour le second. Aucun reste surrénalien n'était visible à l'autopsie. Sur les 8 autres, 2 ne portaient aucun régénérat; le diamètre du testicule avait augmenté de 24 à 40 mm chez l'un, tandis qu'il avait régressé chez l'autre de 28 à 19 mm. Les testicules pesaient 56 et 16 g respectivement. Dans chacun des 6 derniers des fragments de surrénale étaient fixés soit sur le péritoine soit sur la veine cave; leur poids était compris entre 15 et 38 mg.

Dans 5 sur 10 des cas une régression testitulaire plus ou moins accusée a suivi la surrénalectomie. Toutefois il paraît difficile d'établir un rapport entre la quantité de tissu surrénalien trouvé après l'opération et l'activité de la gonade. Pour un reste surrénalien de 20 mg chez 3 opérés, les testicules pesaient 12, 72,5, et 120 g; chez d'autres leur poids atteint 105 g pour un reliquat surrénalien de 15 mg, 122 g pour un fragment de surrénale de 32 mg et 49 g pour un reliquat de 38 mg.

8 témoins de même race, de même âge, sacrifiés à la même époque (Juin) présentent des variations testiculaires comparables. Le poids de leurs surrénales est compris entre 220 et 310 mg; celui des testicules varie de 60 à 150 g.

Les Canards surrénalectomisés, dont 2 complètement, ont survécu au moins 3 semaines à l'opération. Cette survie est nettement supérieure à celle obtenue par Bülbring et confirme les résultats de Hewitt.

Deuxième lot : Canards Kahki au repos sexuel. — Sur 10 Canards opérés,

2 également sont morts au bout de quelques jours; les testicules infantiles n'avaient pas eu le temps d'évoluer. Aucun reste surrénalien n'a été trouvé à l'autopsie. Les 8 autres ont été sacrifiés après 4 semaines d'éclairement. 3 d'entre eux ne portaient aucun reste de surrénale : leurs testicules pesaient 4,3, 22 et 30 g respectivement. L'éclairement avait donc agi sur l'organe mâle malgré l'absence des surrénales. Comme pour les Canards Pékin, l'importance du reliquat surrénalien ne correspond pas au développement testiculaire; un animal porteur d'un reste de tissu surrénalien de 8 mg avait des testicules de 53 g alors qu'un témoin, éclairé dans les mêmes conditions, avait des testicules de 45 g pour des surrénales de 186 mg.

Conclusions. — Les résultats obtenus ne permettent pas d'attribuer aux hormones corticales un rôle prépondérant dans le développement des testicules. Le déséquilibre physiologique qu'entraîne l'ablation des deux surrénales atteint, en réalité, tout l'organisme et rien ne nous autorise à affirmer que la régression testiculaire, dans les cas où elle se produit, soit directement attribuable à la déficience du cortex.

L'absence de tout traitement substitutif ne semble pas avoir été néfaste aux Canards Pékin : 8 sur 10 des animaux opérés ont survécu plusieurs semaines à l'opération.

NUTRITION. — *Un nouvel aspect de l'action de la vitamine D sur la croissance.* Note de M. **Jean Causeret**, présentée par M. Robert Courrier.

La vitamine D_2 exerce, sur la croissance du jeune Rat soumis à un régime alimentaire pauvre en calcium, un effet favorable entièrement indépendant de son action sur la rétention calcique de l'organisme.

Il a toujours été admis jusqu'ici que l'effet favorable de la vitamine D sur la croissance des sujets soumis à une alimentation pauvre en calcium était dû à son action sur la calcification osseuse. Les recherches que nous poursuivons depuis plusieurs années sur l'évaluation des besoins calciques au cours de la croissance nous ont permis de constater que, dans ces conditions, la vitamine D stimule également la croissance par un autre mécanisme.

Douze lots de six jeunes rats pesant de 60 à 80 g sont soumis à des régimes alimentaires dérivant tous d'un même régime de base dont la composition centésimale est la suivante : *caséine*, 18; *huile d'arachide*, 9; *amidon*, 45; *saccharose*, 24; *mélange salin de Hubbel sans* CO_3Ca, 2; *agar-agar*, 2; *vitamines hydrosolubles et liposolubles*. Ces régimes ne diffèrent les uns des autres que par leurs teneurs en calcium (fourni sous forme de carbonate) et en vitamine D :

Régimes alimentaires.	Calcium (%).	Rapport $\frac{Ca}{P}$.	Vitamine D_3 (pour 100 g).
I-I *bis*	0,035	0,14	Régimes I à VI : néant
II-II *bis*	0,055	0,22	
III-III *bis*	0,105	0,46	
IV-IV *bis*	0,155	0,62	Régimes I *bis* à VI *bis* : 300 U. I. pour 100 g
V-V *bis*	0,255	1,02	
VI-VI *bis*	0,455	1,82	

Sur chaque lot, quatre études métaboliques d'une semaine sont effectuées, sans aucune interruption. A la fin de chaque semaine, les animaux sont pesés, leur consommation de nourriture est calculée, les fèces et l'urine sont recueillies et le calcium y est dosé par la méthode de Guillaumin ([1]). La retention calcique pour la période envisagée est calculée par la formule habituelle :

Ca retenu = Ca ingéré — (Ca fécal + Ca urinaire).

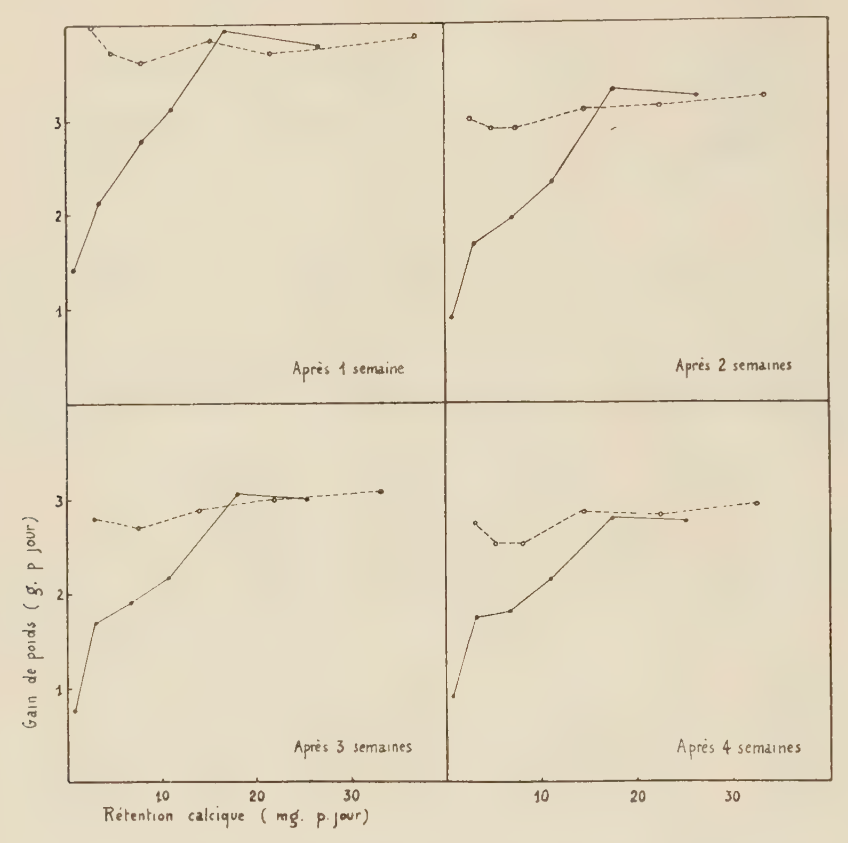
Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant.

	Après 1 semaine.		Après 2 semaines.		Après 3 semaines.		Après 4 semaines.	
Lots.	Gain de poids (p. jour).	Ca retenu (p. jour).	Gain de poids (p. jour).	Ca retenu (p. jour).	Gain de poids (p. jour).	Ca retenu (p. jour).	Gain de poids (p. jour).	Ca retenu (p. jour).
I...	1,43	0,84	0,96	0,65	0,78	0,71	0,89	0,82
II...	2,15	3,45	1,67	3,07	1,69	3,13	1,74	3,34
III...	2,80	8,06	1,96	7,37	1,87	7,38	1,79	7,08
IV...	3,14	11,11	2,35	11,30	2,17	11,06	2,17	11,16
V...	3,97	16,80	3,23	17,84	3,09	18,13	2,79	17,49
VI...	3,74	27,07	3,22	26,76	2,99	25,75	2,75	24,97
I *bis*...	4,00	2,39	3,00	2,78	2,82	3,11	2,74	3,32
II *bis*...	3,69	4,22	2,93	4,25	2,74	4,52	2,53	5,06
III *bis*...	3,61	7,91	2,91	7,56	2,71	7,69	2,54	7,89
IV *bis*...	3,85	15,66	3,09	14,48	2,87	14,02	2,86	14,40
V *bis*...	3,70	21,84	3,06	21,63	3,00	21,96	2,81	22,52
VI *bis*...	3,86	36,37	3,19	33,59	3,10	32,84	2,94	32,21

Les graphiques tracés à partir des chiffres précédents montrent qu'*à rétention calcique égale*, le gain de poids des animaux soumis à un régime alimentaire pauvre en calcium est fortement augmenté par la vitamine D_3. Celle-ci exerce donc un effet de croissance indépendant de son action sur la rétention calcique de l'organisme. On voit, d'autre part, que cet effet se manifeste dès les premiers

([1]) *Bull. Soc. Chim. biol.*, **12**, 1930, p. 1269.

jours de l'expérience avec une très grande netteté : c'est même à ce moment qu'il est le plus marqué.



Gain de poids des animaux en fonction de la rétention calcique à divers stades de l'expérience.
Courbes en traits pleins : animaux ne recevant pas de vitamine D.
Courbes en pointillés : animaux recevant de la vitamine D.

Il est possible que l'*effet de croissance* de la vitamine D_3 résulte, au moins pour une part, d'une stimulation de l'appétit. La comparaison des quantités de nourriture ingérées par les animaux semble le suggérer. Toutefois, de nouvelles recherches sont nécessaires pour éclairer ce nouvel aspect du problème.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Évolution, chez l'adulte de* Pleurodeles Waltlii *Michah, des gonades vestigiales liées à l'agénésie du mésonéphros.* Note (*) de M. **Charles Houillon**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous avons montré (¹) que l'agénésie du mésonéphros, obtenue par blocage unilatéral de l'uretère primaire au stade de la neurula, entraînait

(*) Séance du 21 décembre 1953.
(¹) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1079.

une déficience de la gonade située du même côté chez le Triton, *Pleurodeles Waltlii* Michah, les résultats étant observés à l'âge de 8 mois. Les observations suivantes portent sur un lot d'animaux adultes, dont l'âge varie de 18 à 24 mois, ayant une longueur moyenne de 160 mm. Les mâles présentent leurs caractères sexuels secondaires et s'accouplent, les femelles commencent à pondre.

82 animaux ont été opérés; le blocage de l'uretère primaire a été efficacement réussi dans 67 cas : 32 femelles et 35 mâles. Chez ces animaux, l'ablation de la gonade normale située du côté où le mésonéphros était présent a été pratiquée, dans une seconde intervention, en laissant seule l'ébauche vestigiale éventuelle correspondant au côté opéré. Nous avons ainsi castré à la métamorphose, soit à l'âge de 4 mois dans cette expérience, 18 femelles et 17 mâles.

Parmi les 14 femelles n'ayant pas subi l'ablation de la gonade normale on constate, du côté ayant subi l'opération de blocage : qu'une femelle n'a pas d'ovaire, qu'une autre possède seulement un petit élément de corps jaune; cependant que les 12 autres ont un ovaire, mais qui reste réduit au quart et jusqu'au dixième du volume de l'ovaire situé du côté du mésonéphros fonctionnel. Dans les deux gonades la vitellogénèse est au même stade d'évolution. Chez les 18 femelles où la castration de l'ovaire normal a été pratiquée, la gonade femelle déficiente s'est développée pour donner, dans les cas les plus défavorables, une glande aussi volumineuse qu'un ovaire de témoin de même âge. Cependant cet ovaire n'est appendu dorsalement que par un mésovarium très mince de 4 à 20 mm de long, alors que, chez un témoin, le mésovarium atteint 40 à 50 mm. Ce fait témoigne qu'il s'agit d'un développement compensateur, consécutif à l'ablation de l'ovaire normal. Il n'y a pas de canal de Müller au niveau du rein absent; de ce côté l'oviducte n'existe qu'au-dessus du greffon de blocage, où il se termine en cœcum. Chez les femelles ayant pondu cette partie de canal de Müller est remplie d'œufs qui n'ont pu être émis.

La déficience de la gonade est davantage marquée chez les mâles. Parmi les 18 mâles dont la castration du testicule normal n'a pas été faite, on constate les faits suivants : un animal n'a pas de gonade du côté où le mésonéphros est absent; trois n'ont qu'un petit élément de corps jaune; douze ont du corps jaune avec un très petit nodule testiculaire; deux seulement ont un testicule bien développé, malgré l'absence de mésonéphros. Chez les 17 mâles où la castration du testicule normal a été pratiquée, deux animaux n'ont pas de gonades et deux n'ont que du corps jaune. Ces quatre tritons dépourvus de gonades présentent un tractus urogénital du type neutre, comme les animaux témoins castrés bilatéralement. Deux autres animaux ont un testicule réduit, mais bien visible et des caractères sexuels légèrement marqués. Enfin, onze animaux

ont un testicule normal et même hypertrophié, avec un canal de Wolff le long du mésonéphros fonctionnel, comparable à ceux d'un animal témoin. Ces onze tritons présentent des callosités aux membres antérieurs, un cloaque gonflé et s'accouplent.

Chez des animaux de deux ans, ayant largement atteint l'âge adulte, l'agénésie unilatérale du mésonéphros détermine l'absence de l'ovaire correspondant dans deux cas sur 32 femelles. Cette absence est plus marquée chez les mâles où, dans huit cas sur 35, il n'y a pas de testicule quand le rein correspondant ne s'est pas développé. Lorsque la gonade existe, elle présente une très forte déficience qui persiste jusqu'à l'état adulte, sauf dans deux cas. La gonade déficiente possède cependant assez d'éléments germinaux pour se développer conformément à sa nature, si l'on pratique l'ablation de la gonade normale.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le mécanisme de la formation des acides gras inférieurs chez les Clostridies. I. Mise en évidence de la thiolase et de la β-cétohydrogénase.* Note (*) de MM. **Jekisiel Szulmajster**, **Bention Nisman** et **Georges Cohen**, présentée par M. Maurice Javillier.

On sait, depuis les travaux de Stadtman et Barker [1] que l'acide butyrique se forme chez les bactéries à partir de deux unités d'« acétate actif ». Ce dernier corps, supposé d'abord être l'acétyl-phosphate, fut ensuite identifié comme étant l'acétyl-coenzyme A [2]. Les deux molécules d'acétate actif se condensent pour donner naissance à un corps en C_4 qui, à son tour, peut fixer une autre unité en C_2 etc.

Ce mécanisme de la synthèse et de la dégradation des acides gras chez les organismes supérieurs a été remarquablement bien démontré par Lynen [3]. Par contre, chez les bactéries, l'intermédiaire en C_4, ainsi que le mécanisme enzymatique n'ont pas été suffisamment établis.

Dans la présente Note, nous allons démontrer que certains stades de la synthèse de l'acide butyrique sont identiques à ceux mis en évidence par Lynen dans le foie [3]. La présence, chez les bactéries, de la thiolase et de la β-cétohydrogénase le prouve indiscutablement. Ces deux enzymes catalysent

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) *J. Biol. Chem.*, **180**, 1949, p. 1085; **184**, 1950, p. 769.

(2) E. R. Stadtman, *J. Cell. Comp. Physiol.*, **41**, sup. I, 1953, p. 89.

(3) F. Lynen, L. Vessely, O. Wieland et L. Roueff, *Angew. Chem.*, **64**, 1952, p. 687; F. Lynen, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 1061-1083.

respectivement les réactions suivantes :

$$(1)\qquad 2\,CH_3-CO-S-CoA \rightleftharpoons CH_3-CO-CH_2-CO-S-CoA + HS-CoA,$$

$$(2)\qquad CH_3-CO-CH_2-CO-S-CoA + DPN-H$$
$$\rightleftharpoons CH_3-CH(OH)-CH_2-CO-S-CoA + DPN\ (^4)$$

Dans nos expériences nous avons utilisé des extraits de *Cl. saccharobutyricum* GR_4 obtenus soit par action des ultrasons [5] soit par le broyage des bactéries avec de la poudre de quartz. Ces préparations enzymatiques contiennent en plus des deux enzymes mentionnés, la phosphotransacétylase [2] qui effectue la réaction

$$\text{Acétyl-phosphate} + CoA \rightleftharpoons \text{Acétyl} - CoA + P_{min}.$$

C'est cette réaction qui nous a servi comme source d'acétyl-CoA. La formation de ce corps peut-être suivie par l'apparition d'une bande d'absorption à 233 mμ, caractéristique d'un acétyl-mercaptan [3], La condensation ultérieure de l'acétyl-CoA en acétoacétyl-CoA par *la thiolase* a été d'autre part mise en évidence par l'apparition de l'absorption caractéristique à 310 mμ (*fig.* 1 *a*). En effet, l'acétoacétyl-CoA possède: à pH alcalin, une forte bande d'absorption entre 290 et 320 mμ avec un maximum à 303 mμ [3].

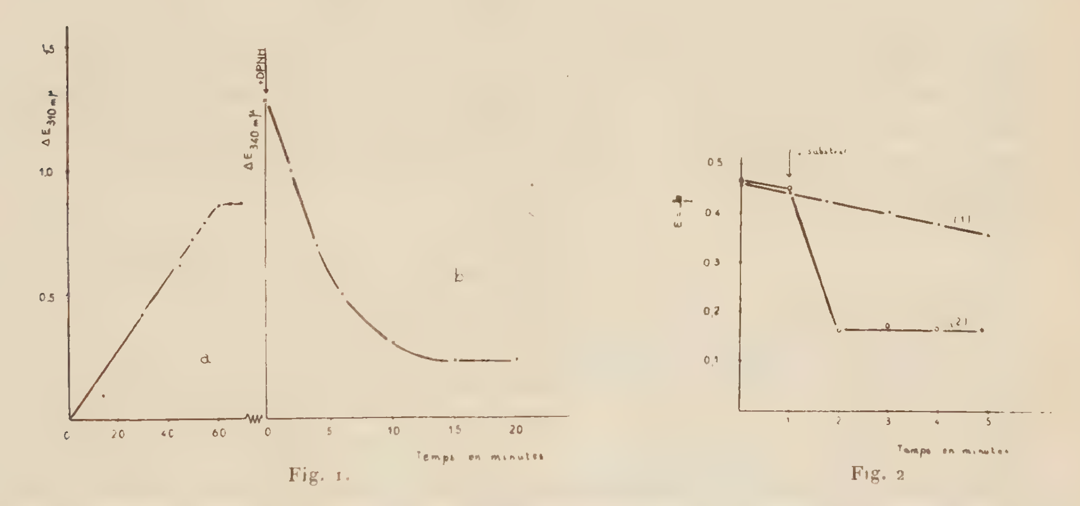


Fig. 1.

Fig. 2

Fig. 1. — Test optique de la thiolase (*a*) et de la β-cétohydrogénase (*b*). — Le système entier comprend : 1 cm³ du tampon *tri*-(hydroxyméthyl) amino-méthane-HCl 0,1 M pH 8,0; 0,4 cm³ d'extrait enzymatique (3,8 mg de protéine); 18 μM d'acétyl-phosphate de lithium; 0,35 μM de coenzyme A; 13 μM de SNa_2; 5 μM de Cl_2Mg. Volume 3 cm³. Le témoin est fait sans coenzyme A. La flèche indique le moment d'addition de 0,2 μM de DPN—H. Lecture au spectrophotomètre Beckman à 310 mμ (courbe *a*) et à 340 mμ (courbe *b*). $d = 1$ cm; t^0, 23°.

Fig. 2. — Test de la β-cétohydrogénase en présence de S-acétoacétyl-N-acétyl thioéthanolamine. — Le système contient : extrait enzymatique, 1,1 mg de protéine; 2 cm³ tampon hyrophosphate pH 7,4; 5 μM S-acétoacétyl-N-acétyl-thioéthanolamine; 0,13 μM de DPN—H. Volume = 3 cm³. Le témoin (courbe I) est fait sans substrat. Lecture à 340 mμ. $d = 1$ cm.

---

(4) DPN, diphosphopyridine nucléotide oxydé et DPN-H, sa forme réduite; CoA ou HS-CoA, coenzyme A.

(5) B. Nisman et J. Mager, *Nature*, London, 169, 1952, p. 243.

L'addition de DPN—H au système (décrit dans la légende de la figure 1), après 60 mn d'incubation, provoque une rapide oxydation du DPN—H, due à la formation de β-hydroxybutyryl—Co A par la *β-cétohydrogénase* et mesurée à 340 mμ (*fig.* 1 *b*). La formation de ce dernier corps à été, en outre, démontrée par chromatographie sur papier, selon Stadtman et Barker ([1]) dans les conditions de Lynen ([3]).

Démonstration directe de la β-cétohydrogénase. — Le S-acétoacétyl-N-acétylthioéthanolamine : $CH_3CO—CH_2—CO—S—CH_2—CH_2—NH—CO—CH_3$ (mis à notre disposition par le Professeur Lynen) se comporte d'une façon identique à l'acétoacétyl-CoA ([3]). L'incubation de ce substrat en présence de DPN-H et d'extrait enzymatique, se traduit également par une réoxydation de ce dernier comme le montre la figure 2.

Réversibilité de la réaction. — En partant du β-hydroxybutyrate et par une réaction inverse, Nisman, Cohen, Wiesendanger et Szulmajster ([6]) sont parvenus à démontrer la formation d'acétoacétyl-CoA. La signification et le rôle de ces intermédiaires pour la synthèse de l'acide butyrique chez les bactéries reste à étudier.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur les composés aminés non saturés. IX. Synthèse et propriétés parasympathomimétiques de sels d'ammonium quaternaires éthyléniques,* cis *et* trans. Note (*) de MM. **Israël Marszak**, **Martin Olomucki**, **Roland Epsztein** et **Joseph Jacob**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les isomères *cis* et *trans* $R—CH=CH—CH_2—N—(CH_3)_3$, I[$R=CH_3^-$, $C_2H_5^-$, $C_3H_7^-$, $C_4H_9^-$, $HOCH_2$, $HO(CH_2)_2—$, $HO(CH_3)CH—$ et $CH_3—COO—CH_2—$] et $R'—CH=CH—(CH_2)_2\,N(CH_3)_3\,I$ ($R'=CH_3^-$ et $C_2H_5^-$) ont été préparés.

Les activités parasympathomimétiques de ces corps varient selon leur configuration *cis* ou *trans*, la longueur et la nature de la chaîne.

Dans des Notes antérieures ([1]), nous avons étudié les influences qu'exercent des liaisons multiples sur les activités parasympathomimétiques de divers sels d'ammonium quaternaires. Le rôle de la double liaison n'y fut nettement dégagé que pour des dérivés ω-éthyléniques, l'étude des corps contenant une double liaison en d'autres positions impliquant la synthèse et la caractérisation des deux isomères *cis* et *trans* dans chaque cas. L'objet de cette Note est précisément l'étude de quelques couples de ces isomères (tableau I). Parmi les produits examinés quelques-uns ont

---

([6]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1806.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) I. Marszak, J. Jacob, R. Epsztein et M. Olomucki, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 246.

déjà été signalés dans des communications précédentes ([2]). Sont à notre connaissance nouveaux : iodure de triméthylammonium-1-butène-2 *cis* F 169°, *trans* F 164° (couple I); -pentène-2 *cis* F 159°, *trans* F 171-172° (couple II) -hexène-2 *cis* F 102-103°, *trans* F 153° (couple III); -pentène-2 ol-5 *trans* F 88-89° (VIII); pentène-2 ol-4 *trans* F 109-110° (IX) butène-2 acétoxy-4 *trans* F 105-106° (X). Ils ont été préparés par iodométhylation des amines tertiaires *cis* ou *trans* éthyléniques, composés également nouveaux obtenus à partir des bases acétyléniques correspondantes selon des méthodes déjà signalées ([2]).

TABLEAU I.

Activités parasympathomimétiques d'isomères éthyléniques, cis *et* trans.
(*Block cardiaque chez le Chien à nerfs vagues sectionnés.*)

	Activités des isomères				Rapports des activités *cis/trans*.
	cis		*trans*		
	a.	*b.*	*a.*	*b.*	
A. — *Composés non oxygénés.*					
1° *en* α.					
I. $CH_3-CH=CH-CH_2-N(CH_3)_3I$	0,03–0,1	0,25	0,2–0,4	0,4	0,2
II. $C_2H_5-CH=CH-CH_2-N(CH_3)_3I$	0,1–0,4	1	0,5–2	1	0,2
III. $C_3H_7-CH=CH-CH_2-N(CH_3)_3I$	0,1–0,15	0,5	0,1	0,15	$\geqq 1$
IV. $C_4H_9-CH=CH-CH_2-N(CH_3)_3I$	→ 0	-	→ 0	-	
2° *en* β.					
V. $CH_3-CH=CH(CH_2)_2N(CH_3)_3I$	0,5–1,5	1	≃ 0,5	1	1,5–2,5
VI. $C_2H_5-CH=CH(CH_2)_2N(CH_3)_3I$	0,1	0,1	$\leqq 0,1$	0,1	$\geqq 1$
B. — *Composés oxygénés.*					
VII. $HO-CH_2-CH=CH-CH_2-N(CH_3)_3I$	0,01	0,5	0,05–0,1	0,5	0,1
VIII. $HO-(CH_2)_2-CH=CH-CH_2-N(CH_3)_3I$	0,02	$\leqq 1$	0,05–0,1	0,5	0,2–0,5
IX. $HO-CH(CH_3)-CH=CH-CH_2-N(CH_3)_3I$	0,025	1	0,1–0,2	1	0,2
X. $CH_3-COO-CH_2-CH=CH-CH_2-N(CH_3)_3I$	0,02	(2–3) (*)	0,3–0,5	(2–3) (*)	0,1

Sont prises comme unités : *colonnes a*, l'activité de l'acétylcholine; *colonnes b*, pour la série A, l'activité de chaque terme en C_5 (II-*cis* ou *trans*; V-*cis* ou *trans*); pour la série B, l'activité de l'alcool secondaire, et pour (*), l'alcool en C_4 correspondant.

Pour les composés α-éthyléniques, le dérivé *trans* est notablement plus actif que le dérivé *cis*, sauf pour le terme non oxygéné en C_6; pour les composés β-éthyléniques ce sont par contre les isomères *cis* qui sont les plus efficaces (tableau I). Les termes non oxygénés comportant une chaîne

---

([2]) M. OLOMUCKI, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 192; I. MARSZAK et A. MARSZAK-FLEURY, *Bull. soc. chim.*, 1950, p. 1305 et autres.

de cinq atomes de carbone possèdent l'activité maximale aussi bien dans les séries *cis* que *trans* (tableau I, colonne *b*). Parmi les composés hydroxylés étudiés, les alcools secondaires en C_5 sont les plus actifs dans chaque cas (colonnes *b*); ces alcools paraissent moins actifs que les corps non oxygénés dont ils dérivent (colonnes *a*) mais, dans les deux cas étudiés (X-*cis* et *trans*) l'influence défavorable de la substitution de H par OH tend à être annulée par l'acétylation de ce dernier groupement. Enfin (tableau II) il a été constaté que l'un des composés α-éthyléniques (II-*trans*) et l'un des β-éthyléniques (V-*cis*) en C_5 sont plus actifs que le dérivé saturé à même nombre d'atomes de carbone; même dans ces cas les composés éthyléniques n'atteignent pas l'activité des termes acétyléniques correspondants. En conclusion : *a. vinylogie :* les composés X, *cis* et *trans*, homologues vinyliques de l'acétylcholine sont moins actifs que cette dernière et surtout pour tous les composés non hydrolysables étudiés, l'introduction du groupement CH=CH dans la molécule est favorable quand elle concourt à rapprocher les dimensions de la chaîne de la longueur optimale de cinq atomes, défavorable dans le cas contraire; ce groupement a donc ici, entre autres, un rôle spatial. *b. isomérie cis-trans :* les activités des isomères *cis* et *trans* sont chaque fois différentes mais le sens de la différence varie tout d'abord selon la position (α ou β) de la double liaison; dans le cas de la position α et pour les composés non oxygénés l'inversion du sens se réalise précisément quand le nombre d'atomes de carbone de la chaîne excède le nombre optimal; l'introduction de fonctions OH et surtout CH_3-COO ajoute de nouvelles influences.

TABLEAU II.

	Cis		*Trans*	
	a.	*b.*	*a.*	*b.*
II. $C_2H_5-CH=CH-CH_2N(CH_3)_3I$	0,3-0,5	0,02	1,5-2	0,1
V. $CH_3-CH=CH-(CH_2)_2N(CH_3)_3I$	1,5-2	0,25	0,5-1	0,1

Sont prises comme unités : *colonnes a*, activité du dérivé saturé en C_5; *colonnes b*, activité du dérivé acétylénique correspondant (α ou β).

PARASITOLOGIE. — *Sur les propriétés anthelminthiques des désoxybenzoïnes basiques.* Note de MM. **Robert Deschiens, Louis Lamy, David Libermann, Jean Cottet** et **Roger Reynaud**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

H. Mauss (1946), a obtenu un dérivé de la thioxanthone, le chlorhydrate de 1 diéthylaminoéthylamino-4-méthyl thioxanthone (M. D.). W. Kikuth, R. Gonnert et H. Mauss (1946) [1] ont montré que ce corps était actif dans les

---

[1] W. Kikuth, R. Gonnert et H. Mauss, *Naturwiss. Dtsch.*, 33, 1946, p. 253.

bilharzioses expérimentales et D. M. Blair, F. Hawking et W. F. Ross (1946-1948) [2] ont constaté son activité, assez satisfaisante, dans les bilharzioses humaines à *S. hæmatobium* et à *S. mansoni*.

L'étude du remaniement de la formule du M. D., pour améliorer l'indice thérapeutique de l'anthelminthique, a conduit D. Libermann [3] à préparer des désoxybenzoïnes substituées présentant la même distance entre l'azote tertiaire et le carbonyle que le M. D.

Nous avons soumis un certain nombre de ces désoxybenzoïnes, possédant des propriétés antibactériennes, à une épreuve d'activité des anthelminthiques que nous utilisons dans notre laboratoire et qui comporte les essais suivants [4] :

1° Action *in vitro* d'une solution, ou d'une émulsion, de produit à essayer dans l'eau distillée à pH 7, sur une coproculture de *Rhabditis macrocerca* (Kreis et Faust, 1933);

2° Action *in vivo* sur deux oxyuridés de la Souris, *Aspicularis tetraptera* (Nitzche, 1921) et *Scyphacia obvelata* (Rudolphi, 1802);

3° Action *in vivo*, sur *Hymenolepis nana*, var. *fraterna* (von Siebold, 1852) de la Souris.

Ces épreuves nous ont permis de mettre en évidence, en particulier, qu'une désoxybenzoïne basique non toxique, le *bis* (diéthylaminoéthoxy)-2.4 désoxybenzoïne, ou 1183 TH, offrait des propriétés anthelminthiques marquées.

Ce corps est constitué par un mélange, dans une proportion de 90 % environ (1183) et de 10 %, environ (1183 *bis*) de deux isomères dont les formules sont les suivantes :

(1183) $C_6H_5—CH_2CO—C_6H_3$ $—OCH_2—CH_2—N=(C_2H_5)_2$; $O—CH_2—CH_2—N=(C_2H_5)_2$

(1183 *bis*) $CH_2—N=(C_2H_5)_2$; CH_2O ; $—CH_2CO—$; $OCH_2—CH_2—N=(C_2H_5)_2$

Le corps 1183 *bis* est beaucoup moins actif que le corps 1183. Le mélange des deux isomères constitue une médication peu toxique.

---

(2) D. M. Blair, F. Hawking et W. F. Ross, *Lancet*, **253**, 1947, p. 911.

(3) D. Libermann, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **34**, 1952, p. 1026.

(4) R. Deschiens, *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 513.

La dose anthelminthique curative, *per os*, de 1183 TH que nous avons notée dans l'oxyurose de la Souris est de 0,05 g par kilo. La dose léthale dans 50 % des cas, par voie intramusculaire, établie par D. Bargeton et Kramm-Heller se situe entre 0,625 et 1,250 g par kilo. Le coefficient chimiothérapeutique C/T, chez la Souris, établi par nos soins est de 1/25, environ, ce qui procure une très large marge de sécurité.

Les résultats que nous avons obtenus chez l'animal, *per os*, l'absence de toxicité du 1183 TH et ses analogies moléculaires avec le M. D. nous ont autorisés et engagés à en faire une première application thérapeutique *indicative* chez l'Homme, dans la bilharziose vésicale à *Schistosoma hæmatobium* (Bilharz, 1852).

Nous avons adopté une posologie de 0,0067 g (7 mg, environ) par kilo et par jour, soit pratiquement, 0,40 g par jour chez un adulte de 60 kilos. Le médicament est administré *per os*, en comprimés dosés à dix centigrammes (4 comprimés par jour, par fractions de 0,10 g). Cette posologie donne une marge de sécurité approximative, considérable, avec un C/T de I/III, environ.

La médication est administrée pendant 8 jours consécutifs et, après une période de repos médicamenteux de 7 jours, une seconde cure de 8 jours identique à la première est conduite.

Dans 33 cas de bilharziose urinaire, évolutive (cystite, hématurie, présence de nombreux œufs de *S. haematobium* dans les urines), chez des malades originaires du Tchad et de l'Oubangui Chari, traités dans les formations sanitaires de Brazzaville par Louis Lamy, les résultats obtenus ont été les suivants : à la fin du traitement et 21 jours après, 22 malades (66,6 %) ne présentaient plus d'œufs de bilharzies dans les urines et étaient cliniquement guéris ; l'examen des urines de 6 malades (18 %) ne montraient qu'un œuf dégénéré par préparation microscopique et les sujets étaient cliniquement guéris ; chez les 5 autres malades (15 %), de rares œufs s'observaient dans les urines non hémorragiques, la guérison clinique étant acquise.

A Bobo-Dioulasso (Haute-Volta), R. Reynaud a noté, dans un cas de bilharziose urinaire, une déparasitation avec guérison clinique et, dans 5 cas de bilharziose intestinale à *S. mansoni* — forme généralement plus résistante aux thérapeutiques — un succès clinique et coprologique (disparition des œufs) et 2 résultats coprologiques favorables (réduction des œufs).

Il ressort de l'ensemble de ces données que le *bis* (diéthylaminoéthoxy)-2.4.désoxybenzoïné est un anthelminthique actif dans la bilharziose urinaire. Cette médication n'étant pratiquement pas toxique, nous l'avons engagée dans de nouvelles prospections avec une posologie renforcée ; on peut escompter, dans ces conditions, une amélioration des résultats thérapeutiques satisfaisants déjà acquis.

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur le rôle des bacilles tuberculeux incomplètement évolués dans la bacillémie de la tuberculose expérimentale des animaux de laboratoire.* Note (*) de MM. **Léopold Nègre** et **Jean Bretey**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Par l'inoculation au Cobaye d'échantillons de sang prélevés à des cobayes et des lapins à divers intervalles après leur infection, N. et B. ont constaté qu'il y a alternativement, dans le sang de ces animaux, des germes incomplètement évolués, dont la présence est prouvée par l'infection bacillaire abortive qu'ils provoquent, et des bacilles virulents qu'ils ont engendrés.

Au point de vue de la bacillémie tuberculeuse, de grandes divergences subsistaient jusqu'à présent entre les recherches de laboratoire qui ne permettaient de ne révéler que très irrégulièrement la présence des bacilles de Koch dans le sang des tuberculeux et les observations cliniques qui montrent la fréquence avec laquelle ces germes paraissent se disséminer dans l'organisme par la circulation sanguine. Au moment où l'on a pu croire à l'existence d'un ultravirus tuberculeux, A. Calmette ainsi que E. Sergent et ses collaborateurs avaient émis l'hypothèse d'une granulémie prébacillaire dans certains états pathologiques relevant de la tuberculose.

Cette hypothèse a dû être abandonnée, depuis que nous avons montré [1] qu'il n'y a pas dans certains produits pathologiques d'éléments invisibles au microscope des bacilles tuberculeux, mais des bacilles jeunes incomplètement évolués, caractérisés par leur faible teneur en lipoïdes et leur virulence très atténuée. Ces bacilles peu acido-résistants passent en général inaperçus dans les lésions légères qu'ils provoquent. Leur présence dans un produit pathologique ne peut être mise en évidence que par son inoculation au cobaye, car ils ne se développent pas sur nos milieux usuels de diagnostic. Lorsqu'un produit pathologique contient des bacilles tuberculeux incomplètement évolués, le cobaye inoculé est sensibilisé à la tuberculine après au moins quatre semaines. Cette allergie ne dure qu'un ou deux mois et est accompagnée d'une hypertrophie transitoire de certains groupes ganglionnaires et de la rate. L'infection tuberculeuse abortive du Cobaye révèle donc la présence de bacilles de Koch incomplètement évolués dans un produit qui a été inoculé à cet animal.

A la lumière de ces faits nouveaux, nous avons étudié la bacillémie dans la tuberculose expérimentale du Cobaye et du Lapin. Nous avons inoculé à ces animaux sous la peau des doses faibles de 0,001 ou 0,002 mg

---

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 109; *Ann. Inst. Pasteur*, 82, 1952, p. 1 et 132.

de bacilles tuberculeux humains ou bovins, car si l'on emploie des doses plus fortes, la circulation sanguine véhicule dans les heures et jours suivants les germes qui ont servi à l'infection, et faussent les résultats. Par contre, chez les cobayes qui ont reçu des doses faibles de bacilles tuberculeux virulents la présence de ces germes ne se manifeste dans le sang que quelques jours après l'inoculation. Que se passe-t-il dans le sang pendant ces premiers jours ?

Par l'inoculation au Cobaye d'échantillons de sang prélevés à des cobayes et à des lapins à divers intervalles, après leur infection, nous avons constaté que s'il y a dans les trois ou quatre jours après cette dernière, absence dans le sang de bacilles tuberculeux virulents, il y a présence de germes incomplètement évolués, démontrée par l'infection bacillaire abortive qu'ils provoquent chez le Cobaye inoculé avec le sang. Ces bacilles jeunes cèdent à ce moment la place aux bacilles virulents qu'ils ont engendrés et qui après avoir augmenté de nombre disparaissent momentanément.

Ultérieurement, il y a de nouvelles décharges intermittentes dans le sang de bacilles tuberculeux incomplètement évolués qui peuvent donner à leur tour des bacilles à virulence normale.

Nous avons donc démontré que dans la circulation sanguine d'un animal tuberculeux, il y a un cycle comme dans les milieux de culture artificiels où ils mettent environ cinq à six jours à acquérir leur constitution chimique complète dont dépendent leur acido-résistance, leur toxicité, leur pouvoir allergisant et leur virulence.

Ce sont ces alternances dans le sang des bacilles tuberculeux incomplètement évolués et des bacilles tuberculeux virulents, ces derniers seuls étant mis en évidence par nos méthodes d'isolement, qui ont pu faire croire que dans la tuberculose la bacillémie est très rare.

Des recherches en cours nous montrent que les faits sont les mêmes en clinique humaine.

Ils peuvent expliquer la rareté de la mise en évidence du bacille tuberculeux virulent dans le sang, s'opposant à la fréquence des lésions attribuables à la dissémination sanguine.

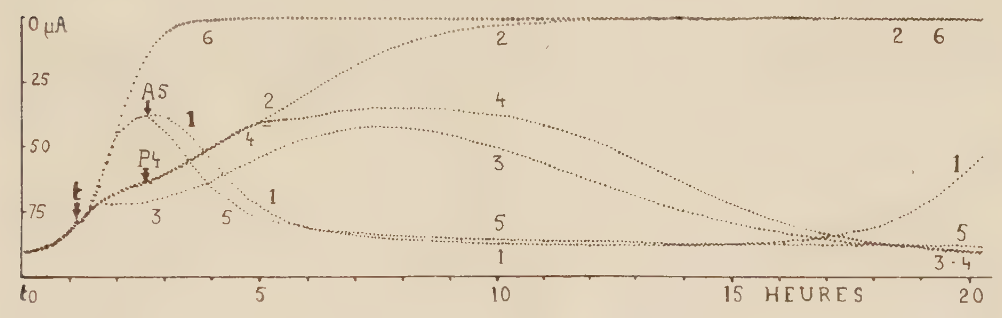
MICROBIOLOGIE. — *Contribution à l'étude des associations d'antibiotiques. Étude en continu de l'association pénicilline-auréomycine.* Note de M. **André Lamensans**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La méthode des enregistrements continus permet de suivre à chaque instant l'action des association d'antibiotiques. Lorsque l'auréomycine ralentit la multiplication des germes, elle ralentit l'action lytique de la pénicilline, mais l'association seule, est capable d'empêcher le développement de germes pénicillino-résistants et de stériliser les cultures.

Les travaux publiés sur l'étude des associations d'antibiotiques *in vitro*, concernent des observations intermittentes des phénomènes. Pour une même méthode, des résultats très différents voire contradictoires sont obtenus suivant les moments de la lecture. Étant donnée l'influence considérable du facteur temps, nous avons pensé que l'enregistrement continu de la croissance des germes soumis à l'action des antibiotiques pouvait apporter des éléments intéressants.

Conditions expérimentales. — La croissance à 37° de *Staphylococcus aureus*, souche Londres, a été enregistrée à l'aide du biophotomètre enregistreur de Bonet-Maury et Jouan. Milieu de culture : eau peptonée glucosée, ensemencée à raison de 10^{-2} d'une culture de 18 h, soit sensiblement 10^6 germes/cm³. Antibiotiques : pénicilline G : 0,05 u/cm³ de milieu; chlorhydrate d'auréomycine : 1 μg/cm³.

Résultats. — Voici la reproduction d'une des bandes d'enregistrement :



En ordonnée : la lumière transmise représente la quantité de germes en suspension. — *En abscisse :* le temps en heures. *Cuve* 1 : pénicilline seule, introduite au début de la phase exponentielle de la croissance, à l'instant *t* (1 h 15 après la mise en incubation à t_0). — *Cuve* 2 : auréomycine seule, introduite à l'instant *t*. — *Cuve* 3 : pénicilline + auréomycine, introduites simultanément à l'instant *t*. — *Cuve* 4 : auréomycine seule en *t*, puis pénicilline après 1 h 30, en P 4. — *Cuve* 5 : pénicilline seule en *t*, puis auréomycine après 1 h 30, en A 5. — *Cuve* 6 : culture témoin sans antibiotique.

Les points intéressants sont les suivants :

Cuve 1. — *a.* La pénicilline seule (0,05 u/cm³) produit, après 1 h 30 mn de contact (2 h 45 mn de culture), une lyse considérable et rapide des germes, phénomène déjà connu; *b.* après 16 h, une culture se développe. Une étude préliminaire a montré que la pénicillino-résistance moyenne de ces germes est légèrement supérieure (0,075-0,10 u/cm³) à celle des germes de la culture témoin (0,03 u/cm³) de la cuve 6.

Cuve 3. — Association simultanée pénicilline-auréomycine : *a.* ralentissement immédiat de la croissance, plus important que celui provoqué par l'auréomycine seule (cuve 2); *b.* la lyse survient beaucoup plus tard (8ᵉ heure de culture) et est beaucoup plus lente que celle provoquée par la pénicilline seule (cuve 1); *c.* la croissance ne reprend pas ultérieurement (fait contrôlé par des repiquages en milieu sans antibiotique).

Cuve 4. — L'auréomycine agit seule pendant 1 h 30 mn avant l'intervention de la pénicilline : *a.* la courbe est très voisine de la précédente, la légère augmentation du nombre maximum des germes (8e heure) est normale puisque la pénicilline a été introduite dans une culture plus dense que dans la cuve 3; *b.* la croissance ne reprend pas ultérieurement.

Cuve 5. — La pénicilline agit seule pendant 1 h 30 mn avant l'intervention de l'auréomycine : *a.* pas de ralentissement de la lyse des germes, au contraire, celle-ci est légèrement accélérée; *b.* la croissance ne reprend pas ultérieurement.

Quelques conclusions peuvent être tirées de ces résultats :

1° Vis-à-vis des germes en voie de multiplication active, l'auréomycine ralentit l'action lytique de la pénicilline;

2° Ce phénomène ne se produit que si l'auréomycine est mise au contact des germes simultanément avec la pénicilline ou avant elle;

3° Lorsque l'auréomycine est mise au contact des germes 1 h 30 mn après la pénicilline, au moment où la lyse commence, elle ne ralentit pas celle-ci mais l'accélère légèrement. Ce fait montre que l'auréomycine ne modifie pas l'expression physique du phénomène de lyse, dû à la pénicilline mais qu'elle influe seulement sur sa vitesse.

L'auréomycine, en ralentissant la multiplication des germes, ralentit la vitesse de l'action lytique de la pénicilline. La pénicilline agissant sur les germes en voie de multiplication, il est normal que si la multiplication est ralentie, l'action de la pénicilline soit plus lente à se manifester.

Des auteurs américains, Jawetz et Gunnison, utilisant la méthode des numérations des survivants, ont montré que les substances bactériostatiques ralentissent la vitesse avec laquelle les germes sont tués par la pénicilline (phénomène d'antagonisme), mais que les associations sont plus susceptibles de stériliser les cultures que les antibiotiques isolés.

Les résultats que nous avons obtenus par notre méthode sont analogues aux leurs. Dans notre étude, les phénomènes sont seulement activés par l'agitation des milieux. La technique des enregistrements continus est intéressante car elle permet de suivre à chaque instant l'action des associations.

Enfin, il nous semble utile d'insister sur un fait : bien qu'elle ralentisse la vitesse de lyse de la pénicilline, l'association simultanée (cuve 3) — aux concentrations utilisées — est seule capable de stériliser totalement la culture en empêchant le développement de germes dont la résistance est légèrement supérieure à celle de la population témoin. Ce point constitue peut-être l'intérêt capital des associations d'antibiotiques.

IMMUNOCHIMIE. — *Étude de la protéolyse par un homogénat tissulaire de la sérumalbumine humaine en présence d'anticorps de Lapin antialbumine.* Note (*) de M. Claude Lapresle, transmise par M. Jacques Tréfouël.

La mesure de la protéolyse de la sérumalbumine humaine, en présence d'anticorps de Lapin antialbumine, par le dosage au spectrophotomètre de Beckman ($\lambda = 2800$ Å) des produits de dégradation non précipités par l'acide trichloracétique à 5 %, est faussée par la formation de produits opalescents d'origine globulinique mal précipitables par l'acide trichloracétique à 5 %.

Dans une Note antérieure [1] nous avions étudié la protéolyse par un homogénat tissulaire de la sérumalbumine humaine en présence de quantités croissantes d'anticorps de Lapin antialbumine et de quantités inversement décroissantes de globulines normales de Lapin.

La protéolyse était mesurée en dosant au spectrophotomètre de Beckman ($\lambda = 2800$ Å) les produits de dégradation non précipités par l'acide trichloracétique à la concentration finale de 5 %; elle était exprimée en γ de tyrosine.

Poursuivant cette étude, nous nous sommes aperçu que les surnageants trichloracétiques, limpides après centrifugation à 0°, deviennent, une fois laissés à la température de la pièce, progressivement opalescents. Après 24 h, il est possible de séparer par centrifugation un surnageant définitivement limpide, dosable au spectrophotomètre de Beckman ($\lambda = 2800$ Å) et un précipité dosable, après solubilisation par la soude N/10, au spectrophotomètre de Beckman ($\lambda = 2930$ Å). Les quantités de tyrosine correspondant aux surnageants restent constantes alors que les quantités de tyrosine correspondant aux précipités augmentent légèrement avec la quantité d'anticorps.

Lorsqu'on étudie séparément la protéolyse de la sérumalbumine humaine et des globulines normales de Lapin, cette opalescence ne s'observe qu'avec les globulines.

Les chiffres croissant avec la quantité d'anticorps que nous avions obtenus initialement, dus à l'augmentation de ces produits de dégradation opalescents, mal précipitables par l'acide trichloracétique à 5 %, ne traduisaient donc pas, comme nous l'avions pensé, une augmentation de la protéolyse de la sérumalbumine humaine en fonction de la quantité d'anticorps.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) C. Lapresle, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 475.

PATHOLOGIE ANIMALE. — *Présence de corpuscules analogues aux* Chlamydozoaceæ *dans la leucopénie infectieuse des Chats.* Note (*) de MM. **Abel Brion**, **Michel Bertrand** et **Philippe Cottereau**, présentée par M. Gaston Ramon.

La leucopénie infectieuse, ou Typhus des chats, est une maladie se traduisant par un état typhique et une aplasie des globules blancs portant d'abord sur les granulocytes, puis, secondairement, sur les mononucléaires. Elle est considérée classiquement comme due à un ultravirus qui traverse les filtres Chamberland L_3 et Berkefeld N et V. L'examen histologique des lésions dans les glandes intestinales, les ganglions lymphatiques, la rate, la cortico-surrénale, notamment, montre la présence d'inclusions nucléaires acidophiles.

La curabilité de la maladie par les antibiotiques, pénicilline, streptomycine, auréomycine, nous avait fait d'abord penser au rôle nosogène d'une association ultravirus-microbes. Cependant, il y avait lieu d'être impressionné par la régularité de cette guérison, obtenue au bout de trois jours, avec remontée du taux des globules blancs. Aussi, disposant d'un virus reconnu actif, nous avons injecté à des chatons un mélange de virus et de pénicilline, et nous avons constaté que le virus était inactivé. Ceci nous a amenés à nous demander si l'agent de la maladie ne serait pas un micro-organisme appartenant au groupe Psittacose-Lymphogranulomatose bénigne.

Nous avons donc examiné des calques sur lames, de tissus provenant de chats morts de Leucopénie ou sacrifiés à la période terminale, et colorés par la méthode de Macchiavello modifiée. Nous voyons alors, uniquement dans le tissu hépatique, sur le fond bleu clair, de tout petits corpuscules rouge vif, ronds, ovalaires, ou allongés, isolés ou groupés en amas muriformes, en nombre variable, trois ou quatre parfois, comptables jusqu'à 20, ou incomptables. Ces groupes paraissent agglutinés par une matière qui forme un halo rose, contrastant avec le fond bleu. Ces corpuscules sont rencontrés, massés en blocs dans le cytoplasme, ou libres et plus ou moins disséminés à l'extérieur des cellules. Les amas mesurent environ 2 μ. Les examens de rate, de rein, de ganglions lymphatiques, de poumon, sont toujours restés négatifs.

Deux furets, sur trois inoculés avec une suspension d'organes virulents provenant d'un chat, ont succombé au 7ᵉ jour après avoir présenté une chute du nombre des globules blancs (de 14 000 à 5 000 dans un cas,

---

(*) Séance du 21 décembre 1953.

de 12 000 à 6 000 dans l'autre), un état typhique, et une entérite diarrhéique. Sur la pulpe de leur foie, nous avons retrouvé les mêmes corpuscules, libres ou intra-cytoplasmiques, alors que nous n'avons rien vu de semblable sur le survivant et les témoins sains.

Nous avons inoculé des souris blanches jeunes, pesant 20 g, par injections intra-péritonéale, intra-crânienne, ou par instillation nasale. Nous n'avons jamais observé aucun symptôme. Mais, en les sacrifiant de jour en jour, nous avons fait les constatations suivantes sur les frottis colorés comme précédemment :

— Souris inoculées dans le péritoine : dans le foie, présence de corpuscules aux 6ᵉ et 7ᵉ jours, disparition ensuite;

— Souris inoculées dans la boîte crânienne : très nombreux corpuscules dans les cellules cérébrales entre le 6ᵉ et le 15ᵉ jours;

— Souris inoculées par instillations nasales et souris témoins : aucun corpuscule.

Les corpuscules que nous avons mis en évidence présentent des analogies frappantes avec les micro-organismes appartenant à la famille des Chlamydozoaceæ : morphologie, situation intra et extra cellulaire, groupement en corps initiaux dans les cellules, éclatant pour donner des corpuscules isolés à l'extérieur de celles-ci, coloration élective par la méthode de Macchiavello, action antibiotique de la pénicilline, de la streptomycine, et de l'auréomycine.

Nous pensons donc que l'agent de la Leucopénie infectieuse des Chats doit être rangé dans la famille des Chlamydozoaceæ, des études ultérieures devant permettre de les classer dans l'un des genres Chlamydozoon ou Miyagawanella.

A 16 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 10 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 13 avril 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Félix Pollaczek*, Généralisation de la théorie probabiliste des systèmes téléphoniques sans dispositif d'attente :

Page 1470, équation (4), *au lieu de* $1 - z\varepsilon_1(-k)$, *lire* $1 - z\varepsilon_2(-k)$.

(*Comptes rendus* du 6 octobre 1952.)

Note présentée le même jour, de M. *Félix Pollaczek*, Sur une application de l'intégrale d'Hadamard à la théorie des équations différentielles linéaires :

Page 681, dernière ligne, équation (1), *au lieu de*

$$q_i(x) = \sum_{\nu=0}^{\infty} q_{i\nu} x^{\nu},$$

lire

$$q_i(x) = \sum_{\nu=0}^{\infty} q_{i\nu} x^{\nu-i}.$$

(*Comptes rendus* du 16 novembre 1953.)

Note présentée le même jour de M. *Albert Laborde*, Compensation réciproque des tensions statiques et des extensions relatives dans les épreuves de fatigue par tractions répétées :

Page 1212, 2e ligne, *au lieu de*

$$\left(\frac{F + \Delta F}{S}\right)_i + \left(\frac{F' + \Delta F'}{S'}\right)_i = K_i,$$

lire

$$\left(\frac{F + \Delta F}{S}\right)_i = \left(\frac{F' + \Delta F'}{S'}\right)_i = K_i.$$

(*Comptes rendus* du 30 novembre 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Raymond-Hamet*, Essai de classification des alcaloïdes des *Rauwolfia* (Apocynacées) :

Page 1435, 8e ligne, *au lieu de* reconnu comme, *lire* montré.
» » 12e » *au lieu de* serpagine, *lire* sarpagine.
» » 13e » *au lieu de* et la yohimbine, *lire* et de la yohimbine.
» 1436, légende de la figure 4 et 12e ligne, *au lieu de* serpagine, *lire* sarpagine.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de décembre 1953.

Analyse génétique de la monœcie et de la diœcie zygotiques et de leur différence dans ecballium elaterium, par Fernando Galán, in *Acta Salamanticensia :* seccion di biologia. Universidad de Salamanca, 1951; 1 fasc. 25 cm (présenté par M. M. Caullery).

The national institute of France, first class (1795-1803) : *a study in change and continuity*, by Roger Hahn. Harvard University, 1953; 1 vol. polycopié 29 cm.

Université de Paris. Faculté des lettres. *Les instruments scientifiques aux* XVIIe *et* XVIIIe *siècles*, par Maurice Daumas. Paris, Presses universitaires de France, 1953; 1 vol. 23 cm (présenté par M. A. de Gramont).

O Santoninu iz jadranskega Morskega pelina (Artemisia cærulescens L.). *Porocilo o Raziskovanju*, par S. Vodopivec, S. Sivec, G. Tomazic. With a Summary in english. Ljubljana, 1953; 1 fasc. 23,5 cm.

Platinum metals exhibition. London, The Institution of Metallurgists, 1953; 1 vol. 22,5 cm.

Les médecins et l'électricité au XVIIIe *siécle*, par Jean Torlais, in *Histoire de la médecine*, no 10, nov. 1953; 1 fasc. 23,5 cm.

Endogeneous endocrinotherapy including the causal cure of cancer compendium, by Jules Samuels. Third edition, 1951; 1 vol. 25 cm.

La vie et l'œuvre d'un grand chimiste, pionnier de la doctrine atomique : Augustin Laurent (1807-1853), par Robert Stumper, in *Archives de l'Institut grand-ducal de Luxembourg*. Nouvelle série. T. XX, 1951-1953. Luxembourg, Imprimerie de la Cour, 1953; 1 vol. 24 cm.

Scienza delle costruzioni. Vol. I. *Teoria generale dell' equilibrio*, par GUSTAVO COLONNETTI. Torino, Edizioni scientifiche Einaudi, 1953; 1 vol. 24 cm.

Les ptéridophytes de l'Afrique intertropicale française, par Mme TARDIEU-BLOT, in *Mémoires de l'Institut français d'Afrique noire*, n° 28. Dakar, I. F. A. N., 1953; 1 vol. 28 cm (présenté par M. H. Humbert).

The biology of the actinomycetes and their economic importance, par SELMAN A. WAKSMAN. *Antibiotics of actinomycetes with special reference to their role in the physiology of the organisms producing them*, by PIERRE F. VILLEMIN, HUBERT A. LECHEVALIER et SELMAN A. WAKSMAN. Roma, Istituto superiore di sanita, 1953; 2 vol. 24 cm.

Streptomycin Background, Isolation, Properties and Utilization, by SELMAN A. WAKSMAN. Reprinted from *Science*, 1953; Vol. CXVIII; 1 fasc. 26 cm.

Streptomycin therapy in nontuberculous diseases, by HERMINIE B. KITCHEN and SELMAN A. WAKSMAN. Reprinted from the *Journal of the American pharmaceutical association*. Scientific edition. Vol. XLII, n° 9, 1953. New Brunswick, 1953; 1 fasc. 26 cm.